Base de Conhecimentos Gerados na Engenharia Ambiental e Sanitária 2



Daniel Sant'Ana
(Organizador)

Atena Editora
Ano 2021

Base de Conhecimentos Gerados na Engenharia Ambiental e Sanitária 2



Daniel Sant'Ana
(Organizador)

Atena
Editora

Ano 2021

Editora Chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Assistentes Editoriais
Natalia Oliveira
Bruno Oliveira
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto Gráfico e Diagramação
Natália Sandrini de Azevedo
Camila Alves de Cremo
Luiza Alves Batista
Maria Alice Pinheiro
Imagens da Capa
Shutterstock
Edição de Arte
Luiza Alves Batista
Revisão
Os Autores

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Atena Editora
Ano 2021

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Atena Editora
Ano 2021

Atena Editora
Ano 2021

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Base de conhecimentos gerados na engenharia ambiental e sanitária 2

Editora Chefe:	Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Bibliotecária:	Janaina Ramos
Diagramação:	Camila Alves de Cremo
Correção:	Giovanna Sandrini de Azevedo
Edição de Arte:	Luiza Alves Batista
Revisão:	Os Autores
Organizador:	Daniel Sant'Ana

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B299 Base de conhecimentos gerados na engenharia ambiental e sanitária 2 / Organizador Daniel Sant'Ana. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5706-745-1
DOI 10.22533/at.ed.451211901

1. Engenharia Ambiental e Sanitária. 2. Conhecimentos. I. Sant'Ana, Daniel (Organizador). II. Título.
CDD 628

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

Atena Editora

Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Atena Editora
Ano 2021

APRESENTAÇÃO

A coleção *"Base de Conhecimentos Gerados na Engenharia Ambiental e Sanitária"* tem como objetivo disseminar o estado atual do conhecimento das diferentes áreas das ciências ambientais e sanitárias, apresentando a evolução do campo científico por meio de diferentes tipos de trabalhos que abordam os aspectos tecnológicos, políticos, econômicos, sociais e ambientais desta disciplina.

Os processos de produção industrial têm gerado grandes volumes de efluentes que podem causar sérios danos ambientais caso os contaminantes presentes na água não sejam removidos. Efluentes da indústria têxtil descarregam corantes em seus resíduos e, com isso, os primeiros três capítulos apresentam diferentes processos de tratamento para sua remoção.

Um dos desafios atuais no tratamento de efluentes está na remoção eficaz de contaminantes emergentes. Os capítulos subsequentes apresentam técnicas de adsorção são apresentadas para remoção de antibiótico em efluentes doméstico (Capítulo 4) e fosfato em sistemas de tratamento de águas residuárias (Capítulo 5). Soluções alternativas no processo de tratamento do esgoto doméstico (Capítulo 7), ou até mesmo o reúso de água provenientes de lagoas de estabilização (Capítulo 6), promovem economia financeira e reduzem impactos ambientais.

Ainda há muito o que evoluir na gestão de resíduos sólidos, desde sua geração até a sua disposição final. Mesmo assim, diferentes estudos vêm apontando soluções com o intuito de mitigar impactos ambientais. Por exemplo, no Capítulo 8, vemos a busca de soluções no processo de secagem de lodo provenientes de lagoas de estabilização (Capítulo 8) para seu aproveitamento como fertilizante ou condicionador de solo.

Evidentemente, quanto maior o número de habitantes de uma cidade, maior são os problemas gerados por resíduos urbanos. Com isso, o Capítulo 9 apresenta indicadores de geração de resíduos domésticos como forma de categorizar o tipo de resíduo e estimar o volume sendo gerado diariamente. É de suma importância traçar um plano de ação para estimular a reciclagem de resíduos sólidos, otimizar os processos de reciclagem (Capítulo 10) e promover a conscientização e educação da população (Capítulo 11). Pois o descuido no descarte de resíduos pode causar sérios danos ambientais pela contaminação do solo (Capítulos 12 e 13).

Um dos maiores desafios do século XXI está na redução da emissão de poluentes na atmosfera, não apenas pelo seu impacto sobre as mudanças climáticas, mas também pelo seu impacto na saúde pública. Com isso, os últimos capítulos abordam os danos ambientais causados por queimas controladas na agricultura, indústria e queima de combustíveis fósseis.

Este segundo volume contou com a contribuição de pesquisadores de diferentes

partes do país, México e Inglaterra, trazendo de forma interdisciplinar, um amplo espectro de trabalhos acadêmicos relativos ao tratamento de efluentes industriais, tratamento de esgotos domésticos, reúso de água, gestão de resíduos, contaminação ambiental e qualidade do ar. Por fim, desejo que esta obra, fruto do esforço de muitos, seja seminal para todos que vierem a utilizá-la.

Daniel Sant'Ana

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS APLICADOS A COLORANTES INDIGOIDES

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

Maria Elba Ortiz Romero Vargas
Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana
Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México
México

Marina Violeta Gómez Chávez
Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana
Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México
México

Verónica Camargo
Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana
Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México
México

RESUMEN: En este trabajo se planteó degradar colorantes tipo índigoides mediante procesos fotocataliticos en solución acuosa. Paralelamente se emplearon procedimientos teóricos y las predicciones de los estudios de la mecánica cuántica en él estudio la estructura de los posibles productos de reacción del colorante frente al radical hidroxilo. La efectividad de los procesos experimentales utilizados se comprobó mediante la comparación de las cinéticas de degradación del colorante obtenidas por espectrofotometría ultravioleta-visible y por la remoción de la carga orgánica, que sufren las soluciones de cada colorante durante el proceso de oxidación, obtenidas con mediciones de la demanda química de oxígeno (DQO) y concentración de sulfatos medida por colorimetría. Después de diferentes tiempos, se logró disminuir en más de 90 por ciento el color en las muestras, así como su carga orgánica, cuya concentración final se reportó entre 20 y 80 por ciento de la inicial. Las curvas de calibración obtenidas para ambas soluciones de colorante proporcionan una ecuación de transformación de absorbancia a concentración con un alto coeficiente de regresión lineal, lo cual hace confiables las medidas espectrofotométricas para la obtención de las concentraciones en las muestras degradadas. Con el uso de la química computacional, se pudieron corroborar los resultados experimentales, llegando a la conclusión de que, un posible producto de la degradación del Índigo Carmín es la Isatina.

PALABRAS CLAVE: Índigo carmín, Colorantes, Tratamiento de Agua.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROCESSES APPLIED TO INDIGOID DYES

ABSTRACT: In this work, it was proposed to degrade indigoid-type dyes by photocatalytic processes in aqueous solution. At the same time, theoretical procedures and the predictions of quantum mechanics studies were used, in which he studied the structure of the possible reaction products of the dye against the hydroxyl radical. The effectiveness of the experimental processes used was verified by comparing the degradation kinetics of the dye obtained by ultraviolet-visible spectrophotometry and by the removal of the

organic load suffered by the solutions of each dye during the oxidation process, obtained with measurements chemical oxygen demand (COD) and sulfate concentration measured by colorimetry. After different times, it was possible to reduce the color in the samples by more than 90 percent, as well as their organic load, whose final concentration was reported between 20 and 80 percent of the initial one. The calibration curves obtained for both dye solutions provide a transformation equation for absorbance to concentration with a high linear regression coefficient, which makes spectrophotometric measurements reliable for obtaining concentrations in degraded samples. With the use of computational chemistry, the experimental results could be corroborated, reaching the conclusion that a possible degradation product of Indigo Carmine is Isatin.
KEYWORDS: Indigo carmine, Dyes, Wastewater.

COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN

Los colorantes pueden ser definidos como sustancias que tienen la capacidad de impartirle color a una fibra, sin verse afectado por factores como luz, agua y jabones.

El índigo es el colorante azul de las telas de mezclilla que han sido utilizadas extensamente desde el siglo XIX, primero para la confección de ropa de trabajo rudo agrícola e industrial y más recientemente como ropa de vestir. El índigo carmín (IC) es el colorante más utilizado (Ramya *et al*., 2008) y representa del 3% (Vautier *et al*., 2001) al 7% de la producción total de colorantes, representando cerca de 120,000 toneladas de tintes utilizados anualmente (Roessler*et al*., 2002).

El índigo carmín, IC, es un colorante sintético de color azul empleado en la industria alimentaria y generalmente como tinte en la tela de mezclilla. El índigo es un colorante natural que se obtiene de la savia del arbusto *indigoferatinctoria*. Sin embargo, la síntesis industrial condujo a un enorme crecimiento de su uso en la industria textil. Una de las limitaciones del índigo es su muy baja solubilidad (menos de 2 ppm en agua) pero el grupo sulfonato, que posee el índigo carmín, supera ésta desventaja (Ortiz 2016). El IC es empleado como un indicador de pH el cual es azul a un pH de 11.4 virando a amarillo a pH 13.0. Se emplea a nivel industrial como un detector de ozono, y en la detección analítica de nitritos y cloritos. Su nombre sistemático es 3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico. A diferencia del índigo que no es soluble en agua, el índigo carmín tiene una solubilidad de 10 g/L (25 °C).

Posee una estructura aromática, de difícil degradación y altamente recalcitrante (Ver Ilustración 1) (Ruiz-Balaguera, 2011, Solis Correa, 2011).

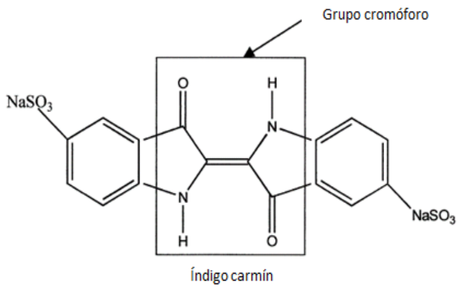


Ilustración 1. Estructura del índigo carmín

El índigo carmín es considerado toxico, ya que puede irritar ojos y piel al estar en contacto continuo. El consumo del tinte en las madres embarazadas puede causar en los fetos daños en su naturaleza reproductiva, desarrollo mental e intoxicación. Puede causar también irritación gastrointestinal con náusea, vómito y diarrea (Quintero y Cardona, 2010).

A pesar de que el IC es empleado como colorante alimentario en disoluciones de muy bajas concentraciones, en raras ocasiones se ha encontrado la existencia de efectos colaterales en las concentraciones empleadas en la coloración de los alimentos. De la misma forma se han encontrado pocas reacciones secundarias debidas al acoplamiento del colorante a las proteínas del cuerpo.

La remoción de colorantes de efluentes textiles es de vital importancia para la flora y fauna de los cuerpos de agua en los que son descargados, ya que impiden la fotosíntesis y afectan directamente los organismos de la vida marina, además de las colonias aledañas al cuerpo de agua. Los grupos cromóforos que se encuentran en la estructura atómica de los colorantes son los responsables del color que podemos percibir a simple vista, podemos definir a los colorantes como sustancias con muchos electrones capaces de absorber energía de la luz visible y excitarse para reflejar la luz no utilizada, la cual se observa como diversos colores dependiendo de sus longitudes de onda. Los grupos funcionales auxocromo como aminas ($-NH_3$), carboxilos (-COOH), sulfonatos (SO_3H) y el ion hidróxido (-OH) son incoloros; sin embargo, cuando se encuentran en conjugación con un grupo cromóforo, aumenta la intensidad del color (dos Santos *et al*., 2007).

Muchos cuerpos de agua han sido afectados por la presencia de diferentes contaminantes, entre ellos los remanentes de los productos utilizados en la industria textil, algunos son considerados de alto poder contaminante por organismos como la Agencia Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés). Dependiendo del tipo de colorante, se llegan a utilizar de 100 a 175 litros de agua por kilogramo de producto (Mansilla et al., 2001). Las aguas descargadas por la industria textil contienen residuos de colorantes, sales, almidones, peróxidos, suavizantes de agua como EDTA, tensoactivos, metales, enzimas y otros componentes orgánicos de estructura variada. En especial los

colorantes tienen un carácter muy persistente en el ambiente y los métodos clásicos empleados para su eliminación resultan poco efectivos ya que las reaccione parciales de óxido-reducción pueden generar productos secundarios de toxicidad potencia y no podemos dejar pasar el hecho de que el color en el agua que se descarga al ambiente impide la penetración de la luz disminuyendo la actividad fotosintética de los organismos acuáticos, modifica negativamente los parámetros químicos (pH, DQO, DBO y turbidez) de las corrientes receptoras, lo que modifica la actividad del ecosistema, puede ser tóxico para algunos organismos de cadena trófica, además la coagulación de los colorantes produce sólidos que bloquean las agallas de los peces y los estomas de las plantas obstruyendo su proceso de respiración (Yonar, 2011).

Existen varios métodos para remover o eliminar los colorantes de los efluentes textiles, como son los tratamientos fisicoquímicos avanzados (López-López y Pic, 2007), los cuales remueven los colorantes del agua, transfiriéndolos de una fase a otra y sin transformar la estructura molecular a otra más simple y generando lodos residuales. La fotocatálisis heterogénea es un proceso que ocurre a temperatura y presión ambiente que implica la generación de radicales altamente reactivos, especialmente los radicales hidroxilo (OH•) (Hussein, 2011).

QUÍMICA COMPUTACIONAL

En la Ilustración 2 se muestra la estructura optimizada de la moléculas del colorante Indigo, y la del índigo carmín, se puede observar que son completamente simétricas, y a simple vista se nota su planaridad con respecto al doble enlace carbono-carbono >C=C<, esto debido a los puentes de hidrógeno que no permiten que estas moléculas se pueda torcer, impidiendo casi en su totalidad la movilidad. También, éste doble enlace de los carbonos, es la base del grupo cromóforo, el cual le da a la molécula el típico color azul. Cabe mencionar que el colorante índigo, antecesor del índigo carmín, es totalmente insoluble en agua; ahora, en comparación con la molécula del índigo carmín se observa la misma estructura del índigo, pero con dos grupos sulfonatos en los carbonos 5 y 5’, los cuales hacen que el colorante sea soluble (10g/L a 25°C). A pesar de contener la molécula estos grupos sulfonatos no deja de ser plana. (Camargo *et al,* 2016)

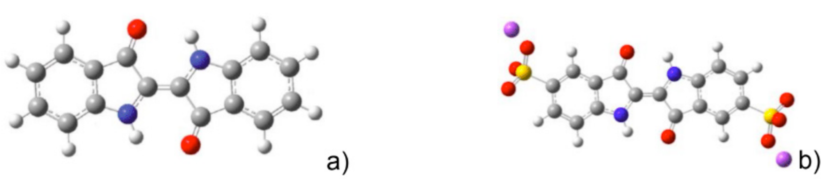


Ilustración 2. Molécula del colorante a) Índigo e b) Índigo Carmín.

ANÁLISIS ENERGÉTICO Y TERMODINÁMICO

Los análisis de termoquímica llevan a otra de las consecuencias prácticas de la química computacional, como lo es la posibilidad de estimar valores para las funciones termodinámicas clásicas. Es posible estimar valores para la energía interna E, entalpía H = E + PV, entropía S y la energía libre de Gibbs G = H - TS, así como para las diferencias de éstas en diferentes estados cualesquiera. Ello permite el estudio termodinámico de reacciones químicas, lo cual complementa los estudios de reactividad que son también posibles al analizar la estructura molecular a través de las características de su densidad electrónica resultante de los cálculos.

Es importante señalar que la termoquímica o termodinámica desplegada bajo esta metodología de trabajo es perfectamente aplicable a los casos en donde no sea posible la realización de medidas experimentales que permitan determinar valores adecuados para las funciones termodinámicas de interés.

En los ficheros de salida de Gaussian, las diferentes contribuciones a la energía total de cada sistema molecular son especificadas detalladamente de la siguiente forma, junto con los resultados calculados:

Corrección del punto cero =	ε_{zpe}= 0.239303 (Hartree/Particle)
Corrección térmica para la energía =	E = Et + Er + Ev= 0.265039
Corrección térmica para la entalpía =	H = E + RT = 0.265983
Corrección térmica para la energía libre de Gibbs= 0.179693	G = H - TS ; S = St + Sr + Sv + Se=
Suma de energía electrónica y de punto cero =	$\varepsilon_o + \varepsilon_{zpe}$= -2446.415639
Suma de energía electrónica y térmica=	ε_o + E = -2446.389903
Suma de entalpía electrónica y térmica =	ε_o + H = -2446.388959
Suma de energía libre electrónica y térmica =	ε_o + G = -2446.475249

El programa Gaussian calcula las energías electrónicas a 0 K y por medio del análisis termoquímico que ofrece las energías complementarias debidas al movimiento colectivo de los núcleos. Ello introduce la corrección térmica expresada de las diferentes formas de acuerdo a si lo que se desea calcular es la energía interna, la entalpía o la energía libre de Gibbs. En seguida se muestran algunos resultados para el Índigo Carmín: (au) (Ver Tabla 1)

Concepto	Símbolo	Resultado
Energía de repulsión núcleo a núcleo	N-N	2.774249262741D+03
Energía de atracción electrón núcleo	E-N	-1.054217714523D+04
Energía cinética	KE	2.118186418020D+03
Suma de densidades atómicas	--	216.0011203053

Tabla 1. Energías Repulsión y Atracción, y Energía Cinética de la molécula del IC.

En la Ilustración 3 se muestran las geometrías optimizadas de la molécula de IC cuando se adiciona el radical OH en cada uno de los carbonos y los nitrógenos de la estructura. Observando que la adición del radical OH en el Carbono uno (C1) dobla la molécula de tal forma que deja de ser plana, que es una de las características de la estructura original del índigo carmín. Este fenómeno indica que el radical OH en el Aducto C1 puede llegar a romper la molécula del IC a la mitad, deshaciendo el doble enlace carbono-carbono, formando dos moléculas iguales y rompiendo el grupo cromóforo, el cual le da a la molécula el típico color azul del IC. Si sucede este fenómeno, las dos moléculas iguales que se obtienen de la ruptura de la molécula, son conocidas como Isatina, otro colorante textil (Ver Ilustración 4).

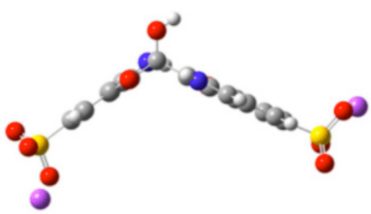


Ilustración 3. Geometrías optimizadas de la molécula de IC cuando se adiciona el radical OH.

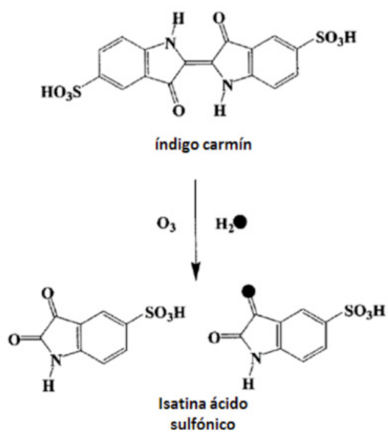


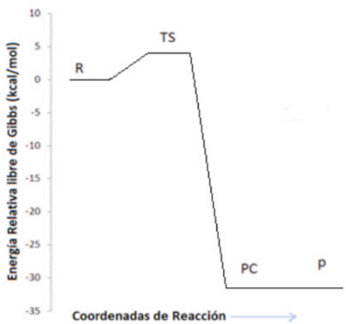
Ilustración 4. Producción de la Isatina.

Las reacciones de radicales libres con compuestos orgánicos pueden ocurrir de acuerdo a dos mecanismos básicos: i) la adición del radical libre a anillos aromáticos ó enlaces múltiples, ó ii) la abstracción de un átomo de hidrógeno (Iuga et al, 2012; Uc et al, 2006).En el caso del índigo carmín, solo se consideraron los caminos de adición, ya que la abstracción de hidrógeno está impedida por puentes de hidrógeno intramoleculares. Se

modelaron todos los caminos de reacción para la adición del radical •OH al índigo carmín, en medio acuoso, de acuerdo a la siguiente

Índigo Carmín + •OH → Índigo Carmín (OH) •

En la Grafica 1 se muestra la energía de reacción para la adición de OH• en la molécula del colorante índigo carmín, observando la energía de los reactivos, después el estado de transición, productos complejos y finalmente productos.



Grafica 1. Energía de Reacción para la adición de OH•.

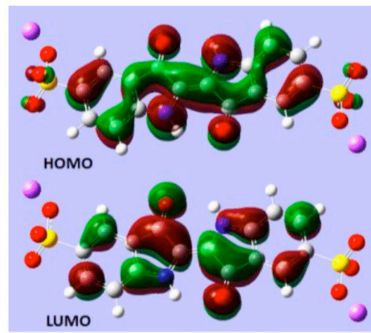


Ilustración 5 Orbitales frontera de la molécula del IC.

La Ilustración 5 muestra la forma de los orbitales frontera HOMO y LUMO. Los colores rojo y verde representan las fases positivas y negativas, respectivamente. Se puede observar que ambos orbitales presentan carácter de enlace y anti-enlace.

El orbital HOMO se caracteriza por una línea larga de enlaces conjugados, los cuales se extienden diagonalmente sobre los átomos centrales de carbono, desde la posición 3' a 3, con una pequeña contribución de los átomos 7' y 7. Los carbonos 6 y 6' no forman parte del orbital HOMO. Los enlaces de los átomos C4-C5 y C4'-C5', así como los grupos carbonilos y amino, y los oxígenos 12, 12', 13 y 13' del grupo sulfonato, son de carácter anti-enlace con respecto a la cadena central de carbonos.

En el orbital LUMO, se observan varias regiones de carácter de enlace y anti-enlace. Los carbonos en las posiciones C5, C5', C7 y C7' no forman parte del orbital, y los carbonos C1 y C1' tienen carácter anti-enlace.

METODOLOGÍA

La reacción de fotocatálisis se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de 300 mL de capacidad (depositando en él únicamente 200 mL de solución de cada colorante) con tapa de 3 salidas, una de las cuales se utilizó para la admisión de aire, cuyo oxígeno actuó como agente oxidante, otra salida fue el tubo para la extracción de muestras y la tercera permitió la salida del aire después de la reacción. Se usó una lámpara de luz ultravioleta dual de

254/365 nm, Cat 9762040, de 8 watt, 115 V/60 Hz y 0.16 Amp, marca Cole-Parmer®. El catalizador para la oxidación de los colorantes fue el dióxido de titanio (TiO_2) (Aldrich), después de haber sido triturado en mortero de ágata, cernido a 400 mallas Tyler y activado en mufla a 550 °C.

La longitud de onda máxima (λmáx) a seguir en la experimentación, así como la cinética de reacción que resultó de los procesos de oxidación se determinaron por espectroscopía UV-Vis con un espectrofotómetro marca SHIMADZU PHARMASPEC con rangos de longitud de onda (λ) de 200 a 800 nm y de absorbancia -0.5 a 4.0 nm con celdas de cuarzo de 4 mL.

La caracterización del colorante a través de la demanda química de oxígeno (DQO) se realizó según el procedimiento descrito en el Manual HACH®, utilizando viales comerciales de rango bajo (de 20 a 150 mg O_2/L). Las muestras se digirieron en un horno HANNA previamente programado para mantener 150°C durante 90 minutos. Las lecturas de los viales, previa calibración, se realizaron en un espectrofotómetro HACH® modelo DRDL2400. La determinación de sulfatos también se realizó según el procedimiento, reactivos y equipos HACH®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los espectros fotométricos del Índigo Carmín (a) y del Índigo Tetrasulfonato (b). Se observa que las longitudes de onda máxima son 250, 290 y 610 nm para el Índigo Carmín, mientras que el Índigo Tetrasulfonato de Potasio tiene dos bandas características a 255 y 591 nm, se observa otra banda a 310, sin embargo, ésta satura la absorbancia en el espectro. Para la determinación de las curvas de calibración se seleccionaron las longitudes de onda en la región visible de cada colorante (610 y 591 nm).

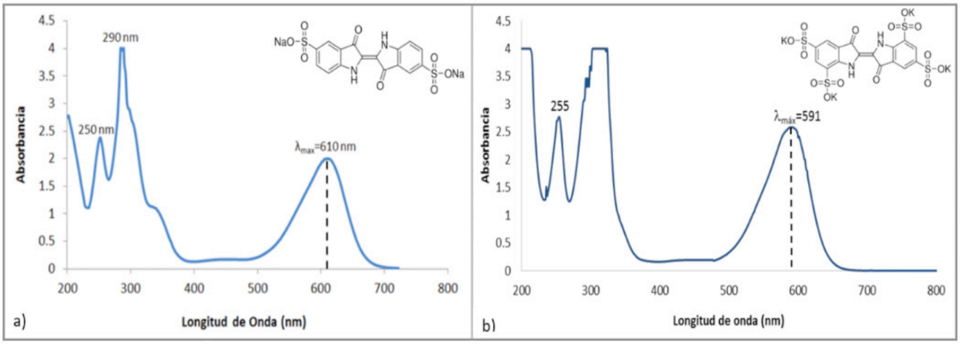


Figura 1. Espectro fotométrico de los colorantes a) Índigo Carmín, b) Índigo Tetrasulfonato de Potasio

Los datos empleados para las curvas de calibración se muestran en las Tablas 2

y 3, de los cuales se obtiene un coeficiente de regresión lineal mayor a 0.999 para cada colorante como se observa en las Figuras 2 y 3, estos coeficientes son altamente confiables para calcular las concentraciones de las muestras tomadas para la cinética de degradación

Conc [mg/L]	Abs [nm]
0	0
10	0.42
20	0.81
30	1.221
40	1.629
50	2

Tabla 2. Datos para la curva de calibración del índigo carmín

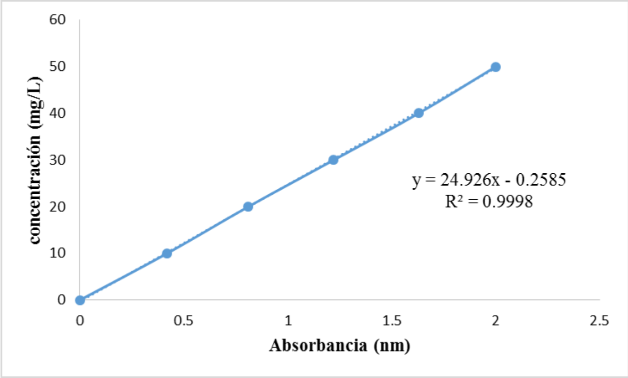


Figura 2. Curva de calibración a 610 nm

Con [mg/L]	Abs [nm]
0	0
10	0.281
20	0.562
30	0.838
40	1.120
50	1.388
60	1.656
70	1.923
80	2.166
90	2.413
100	2.685

Tabla 3. Datos para la curva de calibración del índigo tetrasulfonato de potasio

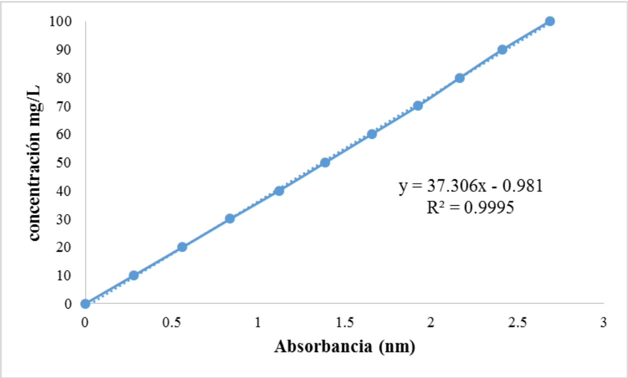


Figura 3. Curva de calibración a 591 nm

Los datos experimentales de la degradación por fotocatálisis de los colorantes se pueden observar en las Tablas 4 y 5 donde se reportan las fracciones de las concentraciones. Estos datos fueron empleados para obtener las cinéticas de reacción, Figuras 4 y 5, donde las ecuaciones de las mismas muestran pendientes negativas, claro indicador de la pérdida de color, se observa también que la magnitud de la pendiente es mucho mayor para el caso del Índigo Carmín que para el Tetrasulfonato, la razón de estas pendientes da un resultado de 5.85, lo cual es coherente con el tiempo que tomó llegar a la mineralización de los colorantes

Tiempo	Abs	Conc
[min]	[nm]	[mg/L]
0	1.444	1
10	1.217	0.84
20	0.029	0.71
30	0.746	0.51
40	0.5	0.34
50	0.281	0.18
60	0.128	0.08

Velocidad de degradación= 0.65 mg/L/min

Tabla 4. Datos de cinética y velocidad de degradación del índigo carmín

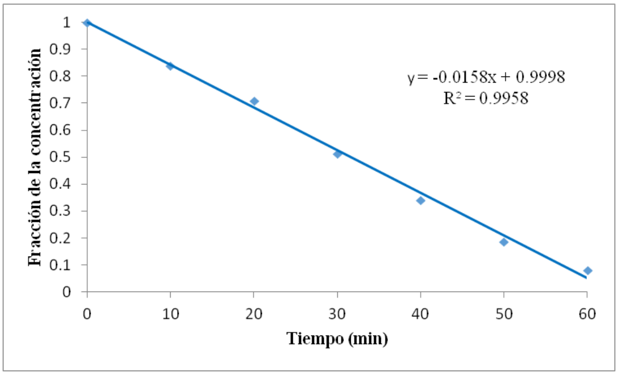


Figura 4. Cinética de degradación del índigo Carmín

Tiempo	Abs	Conc
[min]	[nm]	[mg/L]
0	2.68	1
60	1.92	0.71
120	1.23	0.45
180	0.65	0.23
240	0.31	0.10
300	0.20	0.06
360	0.14	0.04

Velocidad de degradación= 0.26 mg/L/min

Tabla 5. Datos de cinética y velocidad de degradación del índigo tetrasulfonato de potasio

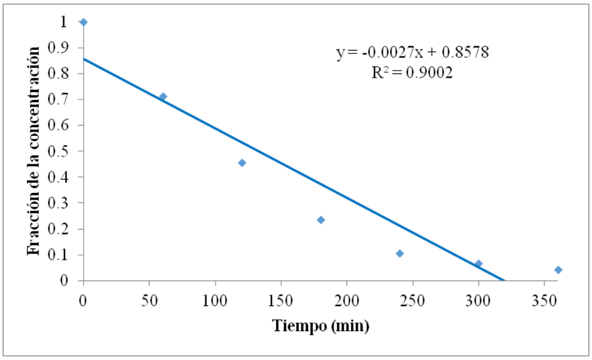


Figura 5. Cinética de degradación del Índigo tetrasulfonato de potasio

Las fracciones finales de los colorantes después de las reacciones, así como el porcentaje de disminución de color respecto a la absorbancia original, los datos de la carga orgánica o mineralización (DQO) y la reducción en el contenido de azufre se observan en la Tabla 6. Para cada colorante se observa que la remoción de color se encuentra por arriba del 90%, sin embargo, la materia orgánica y los sulfatos no disminuyeron de forma proporcional al color, siendo mayor la degradación de éstos últimos para el caso del Índigo Carmín.

Colorante	Tiempo de exposición (min)	Pendiente (m)	Coeficiente de regresión lineal (R^2)	% de degradación de:		
				Color	DQO	Sulfatos
Índigo Carmín	60	-0.0158	60	92	29	70
Índigo Tetrasulfonato	360	-0.0027	360	96	16	27

Tabla 6. Porcentaje de color, DQO y sulfatos perdidos al final de la oxidación

CONCLUSIONES

Con el uso de la química computacional, se pudieron corroborar los resultados experimentales, llegando a la conclusión de que, un posible producto de la degradación del IC es la Isatina. Además de analizar a fondo las propiedades moleculares del IC, los posibles mecanismos de reacción del IC con los radicales OH, así como los principales canales de reacción y afinidad del radical OH.

El Proceso de Oxidación avanzada de fotocatálisis fue capaz de degradar ambos colorantes en mas del 90 por ciento, las concentraciones experimentales se pudieron calcular de manera confiable gracias a las curvas de calibración que dieron un excelente coeficiente de correlación. En general se obtuvo una muy buena degradación del color, sin embargo, el contenido de DQO y sulfatos no obtuvieron cantidades proporcionales de degradación con respecto a éste, la explicación puede ser que la perdida de color se obtiene como el primer paso en la reacción colorante más radical •OH. Esta adicción generalmente es suficiente para romper la conjugación de los dobles enlaces que originan el color. En cambio la mineralización exige la adición de otros radicales libres creando una cadena de subproductos que son moléculas orgánicas cada vez mas sencillas, hasta que finalmente el carbón orgánico se convierte en CO".

REFERENCIAS

Dos Santos A. B., Cervantes F. J., y Van Lier, J. B., (2007). "*Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters"*, Perspectives for anaerobic biotechnology, Bioresource Technology, pp. 2369–2385.

Camargo Ortiz Verónica, María Elba Ortiz Romero Vargas, Huego Eduardo Solís Correa, Sandra Loera Serna, Marina Violeta Gómez Chávez 2016 Evaluación del proceso de fotocatálisis aplicada a dos soluciones acuosas de colorantes indigoides. Memorias del 59° Congreso Internacional del Agua, Saneamiento, Ambiente y Energías Renovables, y el XXXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de AIDISCartagena, Colombia

Iuga, C.; Ortiz, E.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, A. (2012).Molecular description of Indigo oxidation mechanisms initiated by OH and OOH radicals.Physical Chemistry A. XXXX.

Iuga, C.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. (2008) Theoretical Investigation on the OH Radical Initiated Oxidation of Benzaldehyde in the Troposphere, Chem. Phys. Chem. 9, 1453-1459.

Hussein, F. (2011) Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. Advances in Treating Textile Effluent. Huazhong University of Science and Technology, China. Edited by Peter J. Hauser.

INEGI-Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2010). La industria textil y del vestido en México. Serie estadísticas sectoriales. Número 23.

INEGI-Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2011). La industria textil y del vestido en México. Serie estadísticas sectoriales. Sin número.

Jaramillo C. A. y Taborda G. (2006).La fotocatálisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. Revista Universidad de Caldas, 71– 88.

López-López, A. & Pic, J.S. (2007) Desarrollo de un proceso de oxidación avanzada basado en ozono para degradar compuestos recalcitrantes en agua .Institut National de Sciences Appliquées de Toulouse (INSA).

Madhavan, J.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. (2010) Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. Journal of Hazardous Materials 178, 202–208.

Mansilla H. D., Lizama C., Gutarra A., Rodríguez J., (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Tomado del texto colectivo "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Uso de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas", elaborado por la Red CYTED VIII – G, capítulo 13. M. Blesa. Editor. Buenos Aires.

Ortiz Elba, Violeta Gómez-Chávez, Carlos M. Cortés-Romero, Hugo Solís, Rubén Ruiz-Ramos, Sandra Loera-Serna. Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study. Journal of Environmental Protection, 2016, 7, 1693-1706 DOI: 10.4236/jep.2016.712137

Quintero, L. & Cardona, S. (2010). Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín. Dyna, Medellín. 162, 371-386.

Roessler, A.;Crettenand, D.;Dossenbach, O.;Marte, W. y Rys Paul. (2002) Direct electrochemical reduction of indigo. ElectrochimActa.47, 19891995.

Ramya, M.;Anusha, B.;Kalavathy, S. (2008). Decolorization and biodegradation of Indigo carmineby a textilesoilisolatePaenibacilluslarvae.Biodegradation. 19, 283–291.

Ruiz-Balaguera, S. E. (2011). Evaluación de la remoción del colorante índigo utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo Denim empleando a Pleutorusostreatus como modelo biológico. Tesis de Maestría. Universidad de la Sabana.

Solís-Correa, H.; Ortiz, E.; Uc, V. H.; Hernández-Avila, J. L. (2011). Indigo stability: an ab initio study. Molecular Simulation, 37:13, 1085-1090.

Uc, V. H.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. (2006). Theoretical determination of the rate constant for OH hydrogen abstraction from toluene. J. Phys. Chem. A, 110, 10155.

Vautier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J-M. (2001) Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and Indigo Carmine. Journal of Catalysis. 201, 46-59.

Yonar, T., (2011)Decolorization of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes. inHauser, P. (ed.), Advances in Treating Textile. InTech.doi:10.5772/18908.

CAPÍTULO 2

DECOLORACIÓN DEL COLORANTE ÍNDIGO CON *ASPERGILLUS NIGER* INMOVILIZADO SOBRE CELULOSA OBTENIDA DE ESPINAS DE NOPAL

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

Maria Elba Ortiz Romero Vargas
Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco, Ciudad de México. México

Federico Augusto Trampe Torija
Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco, Ciudad de México. México

Raymundo Guzmán Gil
Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco, Ciudad de México. México

Margarita González-Brambila
Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco, Ciudad de México. México

José Luis Contreras Larios
Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco, Ciudad de México. México

Marina Violeta Gómez Chávez
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://orcid.org/0000-0002-7623-6875

RESUMEN: En el presente trabajo se obtuvo un 89% de decoloración de índigo carmín mediante una fermentación con Aspergillus niger inmovilizado sobre celulosa obtenida de espinas de nopal. Para esto se diseñó un experimento adicionando co-sustrato y controlando el pH en el medio de cultivo. Inicialmente se pre-adaptó al hongo a vivir en agar contaminado con índigo carmín a una concentración de 50 ppm para que en la inoculación en medio líquido con una concentración de 68 ppm de índigo carmín pudiera generar enzimas que degradaran el contaminante y lo usara como fuente de carbono.
PALABRAS CLAVE: Aspergillus niger, Índigo carmín, Celulosa, Colorantes, Tratamiento de Agua.

DECOLORIZATION OF INDIGO DYES WITH ASPERGILLUS NIGER IMMOBILIZED ON CELLULOSE OBTAINED FROM CACTUS

ABSTRACT: In this paper was obtained an 89% indigo carmine's discoloration by fermentation with *Aspergillus niger* immobilized on cellulose obtained from nopal spines. For this, was designed an experiment adding co-substrate and controlling pH in medium culture. First pre-adapted to *Aspergillus niger* to live on contaminated agar with indigo carmine at a concentration 50 ppm for that in inoculation in medium liquid with a concentration 68 ppm of indigo carmine it could generate enzymes for degradation of contaminated and will use it as a carbon source.
KEYWORDS: *Aspergillus niger,* Indigo carmine, Cellulose, Dyes, Wastewater.

DESCOLORAÇÃO DE CORANTES ÍNDIGO COM ASPERGILLUS NIGER IMOBILIZADO EM CELULOSE OBTIDA DE CACTO

RESUMO: Neste trabalho foi obtida uma descoloração de 89% do índigo carmim por fermentação com Aspergillus niger imobilizado em celulose obtida de espinhos de nopal. Para isso, foi elaborado um experimento adicionando co-substrato e controlando o pH em meio de cultura. Primeiro pré-adaptado ao Aspergillus niger para viver em ágar contaminado com índigo carmim na concentração de 50 ppm para que na inoculação em meio líquido com uma concentração de 68 ppm de índigo carmim poderia gerar enzimas para degradação de contaminados e irá usá-lo como carbono fonte.

INTRODUCCIÓN

La industria textil descarga residuos de sus procesos químicos a los efluentes, generando un grave problema de contaminación por colorantes, mordentes, suavizantes, detergentes, entre otros. Con el fin de evitar esta situación, se han estudiado diversos procesos de tratamiento de agua, entre ellos se encuentran procedimientos químicos, físicos y biológicos, por separado o sus mezclas (Kusvuran *et al.*, 2004; Legersk, Chmelov, y Ondrejovi, 2016; Rai *et al.*, 2005). Actualmente diversas investigaciones biotecnológicas se han dirigido a la biorremediación de agua residual principalmente por su alta eficiencia y bajo costo.

Estos procesos biotecnológicos recrean artificialmente a los naturales llevando a cabo la limpieza del agua residual, tal como sucede por medio de diversos organismos como lo son bacterias, protozoos, algas y hongos, una opción viable es el uso de hongos lignolíticos (Gómez-Bertel *et al.*, 2008). Los biorreactores son procesos innovadores de dicha área, un biorreactor permite que haya crecimiento biológico (bacterias, hongos, entre otros), ya sea en condiciones aerobias o anaerobias, es decir, estos biorreactores permiten la mezcla de organismos y materiales con el fin de degradar contaminantes, como los presentes en el agua residual (Hopp, 1994).

Se sabe que organismos del reino fungi tienen la capacidad de degradar lignina, celulosa y hemicelulosa. Por ejemplo: *Pycnoporus cinnabarinus* que es un hongo de pudedumbre blanca, el cual produce enzimas lignonilíticas, pectinasas, hemicelulolíticas y celulolíticas, las cuales son responsable de que se pueda degradar la lignocelulosa hasta glucosa (Eggert *et al.*, 1996). Sin embargo, *Aspergillus sp.* no es capaz de degradar la lignocelulosa ya que carece de enzimas lignonilíticas, aunque un estudio reportado por Fontana (2012) menciona que dicho hongo es capaz de degradar pectina ya que produce pectinasas, esto sugiere que es posible utilizar sustratos que permitan su crecimiento e inmovilización (soporte/sustrato) (Arroyo M. 1998; Fernández *et al.*, 2009), aprovechando de esa manera la celulosa producida por un residuo agroindustrial como las espinas del nopal, favoreciendo la biodegradación de contaminantes como el índigo carmín presente en efluentes de aguas residuales de la industria textil.

Los colorantes textiles son contaminantes debido a su toxicidad (López y Martín Crespi, 2015), cabe señalar que el índigo carmín es un colorante natural, proveniente de la planta *Indigofera tinctoria*, aunque desde 1892 se ha fabricado sintéticamente (Doerner, 1998), su uso se popularizó debido a sus diversas aplicaciones como en el teñido de prendas de mezclilla. Este colorante es muy estable a la luz y al calor, por esas características es que existen muestras de pinturas y textiles que han prevalecido por milenios a la descomposición fisicoquímica. De hecho, el azul maya una mezcla de arcilla con este colorante, fue empleado por los mayas para adornar sus construcciones, esto da una idea de su resistencia a la biodegradación enzimática o microbiana (Reyes-Valerio, 2006; Yacaman et al 1996).

Una alternativa para el aprovechamiento de los residuos provenientes del desespinado del nopal-verdura (espinas), es a través de su aplicación en procesos biotecnológicos, donde sean previamente tratados para la obtención de celulosa y en seguida puedan ser utilizados como materia prima, en este caso soporte/sustrato, es decir, para inmovilizar a *Aspergillus niger* y mediante la generación de enzimas biodegradar índigo carmín, se sabe que este colorante está presente en efluentes textiles, los cuales por su toxicidad tienen un impacto negativo para el humano y diversos ecosistemas.

OBJETIVO

Esta investigación se centró en adaptar al microorganismo *Aspergillus niger* a vivir en índigo carmín mediante la producción de enzimas extracelulares capaces de degradar el colorante utilizando una fermentación en un biorreactor de tanque agitado.

ANTECEDENTES

Los residuos agroindustriales son un gran problema ambiental ya que representan un importante desecho del sector alimenticio. Aunque, estos residuos se utilizan como alimento para ganado, es habitual, verterlos al ambiente, lo que conlleva a la contaminación de los cuerpos de agua y suelos debido a la alta carga orgánica. Sin embargo, esta estrategia sólo resuelve de manera parcial el problema, ya que el volumen en que son generados es mayor que el de su demanda como alimento (Saval, 2012). De aquí que, los residuos agroindustriales representan un gran potencial para ser empleados en procesos de base biotecnológica, debido a su bajo costo y su composición nutricional, adicionalmente representan una fuente importante de carbono, nitrógeno y minerales (Valdez *et al.*, 2008), que pueden ser utilizados como sustrato para el crecimiento de los microorganismos y la producción de compuestos de alto valor agregado derivados de su metabolismo, como el caso de biocombustibles (Fernández *et al.*, 2009)

Los materiales lignocelulósicos que contiene *Opuntia ficus-indica* (nopal) constan

principalmente de lignina, celulosa, pectina y hemicelulosa (Eggert *et al.*, 1996), la celulosa es el compuesto más abundante en la pared celular, la rigidez de las espinas se debe a la organización de este polímero. Considerando esto se da la composición de cada uno de los materiales.

Con la inmovilización se localiza a un microorganismo en una región dada para que pueda producir enzimas que permitan obtener energía a partir de materia orgánica. Existen dos tipos de inmovilización para microorganismos: atrapamiento y apego. Atrapamiento se refiere a la retención de microorganismos en los intersticios de material fibroso o poroso. Acoplamiento significa adherencia de microorganismos sobre superficies debido a la adhesión química. Estos tipos de inmovilización como se ha mencionado aumentan la eficiencia de biodegradación (Kaushik y Malik, 2009).

El avance de la biotecnología ha permitido la aplicación de la inmovilización a nivel industrial, sin embargo, aún existen factores que pueden afectar un proceso. A continuación, se especifican las ventajas y desventajas de la inmovilización:

- Como ventajas se pueden destacar:

    a. El aumento de la estabilidad de la enzima o microorganismo;

    b. la posible reutilización del derivado, por lo que disminuyen los costos de la siguiente operación;

    c. la posibilidad de diseñar un biorreactor de fácil manejo y control

- Como desventajas se tienen:

    d. Alteración del microorganismo o enzima por lo que sufren una modificación;

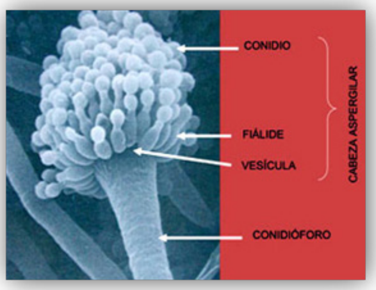
    e. la heterogeneidad del microorganismo-soporte/sustrato, esto indica que distintas fracciones de biomasa están inmovilizadas con pocas o muchas partes del soporte/sustrato;

    f. puede ocurrir perdida de la actividad enzimática en un proceso de adaptación (Arroyo M., 1998).

Los hongos son microorganismos eucariotas por lo que constan de un núcleo, su pared celular es normalmente rígida la composición de esta varía según la subclase, sin embargo, en ellos están presentes la celulosa, quitina y glucanos, la mayoría son aerobios, sin embargo, muchos de ellos pueden llevar a cabo procesos como la fermentación alcohólica, fermentación ácido-láctica anaeróbicamente por lo que los hace muy importantes en la microbiología industrial, entre ellos podemos encontrar las levaduras, mohos, entre otros, además de que se clasifican en un reino distinto al vegetal debido a que no pueden llevar a cabo la fotosíntesis, estos son los principales descomponedores de materia orgánica compleja a simple. (Prescott *et al.*, 2004).

Aspergillus niger

Aspergillus niger es un hongo conocido por su subclase como *Ascomycota*, su principal función es la descomposición de materia orgánica, consta de pared celular rígida constituida principalmente de celulosa y quitina (Ingraham *et al.*, 1998). Sus enzimas: Amilasas lisozima, proteasas, celulasas, pectinasas y quimiotripcinas permiten llevar acabo fermentaciones tales como la del ácido cítrico (Viniegra, 2003). La estructura del género *Aspergillus sp.* consta de conidióforo, vesícula, fiálide y conidio.

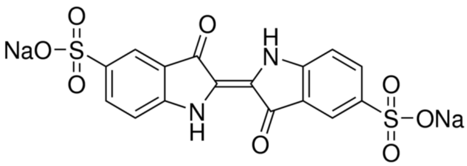


Estructura de *Aspergillus sp.* Obtenido de (UNAM, 1990).

Su ciclo biológico es sexual o asexual, este último implica la germinación de conidiosporas, permitiendo la formación de micelio nutritivo y aéreo. Por otra parte el mecanismo de biodegradación de celulosa a partir de *Aspergillus niger* se da mediante una hidrolisis enzimática liberando celulasas, como se había mencionado anteriormente; este hongo libera estas enzimas que permiten la ruptura de enlaces glucosídicos, llevando el monómero celobiosa hasta glucosa (Gutiérrez *et al.*, 2015).

Índigo carmín, IC.

Es un colorante que se puede obtener de forma natural por medio de la planta *Indigofera tinctoria*, actualmente se obtiene mediante síntesis química, este colorante ha generado un problema ambiental por su frecuente uso en la industria textil, ya que incluso en bajas proporciones genera gran coloración al agua y es altamente tóxico (López y Crespi 2015; Doerner 1998). Su estructura molecular consta de puentes de hidrógeno intramoleculares que le dan estabilidad química. El doble enlace de los carbonos primarios de igual forma permite estabilidad, sin embargo, mediante una ozonólisis puede romperse fácilmente (Carey y Giuliano, 2014).



Estructura química **del índigo carmín o** *Indogofera tinctoria* $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$

Biodegradación

La utilización de cepas para biodegradación, implica una modificación del microorganismo mediante cambios genéticos para sobrevivir en medios tóxicos (Ingraham *et al.*, 1998). Se han hecho estudios de degradación de pigmentos de la industria textil con hongos de podredumbre blanca para la remoción del negro reactivo 5, en la cual se utilizó 3 cepas determinando que la *Trametes versicolor* fue la de mayor rendimiento, esta fue inmovilizada con estropajo puesto que es material se obtiene fácilmente, es natural y aumenta la eficiencia de remoción hasta el 98% al combinar adsorción y uso de la enzima lacasa producida por este microorganismo (Fernández *et al.*, 2009). Aunque las enzimas se encuentren en todos los seres vivos, los procesos enzimáticos son caros por la dificultad de aislar o sintetizar una enzima, por lo tanto, la utilización de un hongo como *Aspergillus niger* inmovilizado usando celulosa proveniente del residuo de espinas de nopal, permitirá producir las enzimas necesarias para la degradación del colorante antes mencionado, es decir, por acción bioenzimática, implicando esto la presencia del microorganismo.

Una investigación hecha por Saratale (2006) fue la descolorización por fermentación, utilizando hongo *Aspergillus ochraceus* para decolorar azul de metileno, congo red, verde y metil violeta, este hongo es del genero *Aspergillus*, mismo género del que se utilizará en la presente investigación para evaluar su capacidad de biodegradación del colorante índigo carmín, además se pretende inmovilizar al microorganismo sobre celulosa obtenida de un material lignocelulósico, la fermentación tendrá lugar en un biorreactor de tanque agitado.

Como se analizó anteriormente, los estudios enfocados a la biodegradación de colorantes empleando métodos biotecnológicos, van encaminados a aquellos en los que se utilizan directamente las enzimas pectinoliticas y celulolíticas, una alternativa es usando al microorganismo capaz de producirlas dentro del biorreactor, favoreciendo de esta manera al bioproceso, ya que no sería tan fácil la desactivación de dichas enzimas; fundamentales para este proceso.

METODOLOGÍA

Se empleó una cepa de *Aspergillus niger* adaptándolo previamente en agar contaminado con IC, para producir enzimas capaces de degradar dicho colorante, para inmovilizar las esporas del microorganismo en medio líquido se utilizó celulosa proveniente

de residuos de espinas de nopal, el soporte/sustrato tiene bajo contenido de lignocelulosa la cual contiene pectina y en su mayor proporción celulosa, lo que propicia al microorganismo a producir pectinasas y celulasas.

Pretratamiento

Para el pretatamiento de la celuosa se lavó con agua destilada a 80 °C, se secó en horno a 60 °C durante 24 horas, a continuación se esterilizó a 121 °C, 15 psi, durante 15 minutos, se resembró el microorganismo en agar contaminado con IC y micronutrientes necesarios para el crecimiento de *Aspergillus niger*, se incubó las primeras 5 horas a 25 °C, el cual es el tiempo de germinación de esporas, después se incrementó la temperatura a 29 °C. Se extrajeron las esporas con una solución de agua salina estéril (NaCl 0.1 % m/v) (ver *operación de biorreactor).*

Técnicas analíticas

Para la cuantificación de IC y evaluar el porcentaje de degradación se preparó una solución madre de 150 ppm de IC, se determinó el espectro ultravioleta visible (UV-vis) del IC. Se elaboró una curva de calibración del IC para evaluar su degradación durante la fermentación. Se preparó una solución Buffer (Dean y Lange, 1999) para iniciar con el pH favorable al crecimiento del microorganismo. Se elaboró una curva de calibración para cuantificación de proteínas (Bradford, 1976).

Operación de biorreactor

Para esta etapa se usó un biorreactor de 1 L, se colocó 10 g de materia prima (celulosa), 1 L de medio de cultivo proporcionándole micronutrientes y macronutrientes: NaCl, KH_2PO_4, NH_4NO_3, $CaCl_2$, $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, $FeSO_4$. Los medios de cultivo se esterilizaron a 121 °C y 15 psi, durante 15 minutos.

Se inoculó el biorreactor con 10 mL de la solución salina que contenía esporas de *Aspergillus niger*. Se proporcionó agitación mecánica, se utilizó un baño con recirculación (25 °C), marca: PRENDO, modelo: FC-06.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se adaptó a *Aspergillus niger* a crecer en un ambiente contaminado con IC, para generar enzimas que propiciaron el descenso en la concentración de éste. Para determinar el porcentaje de degradación se hizo mediciones de absorbancia en UV-vis obteniendo durante 7 días la concentración de IC en la solución y mediante un cálculo comparativo del día 0 al día 7 se obtuvo una disminución del 89% en la concentración. (Figura 1, Linea azul).

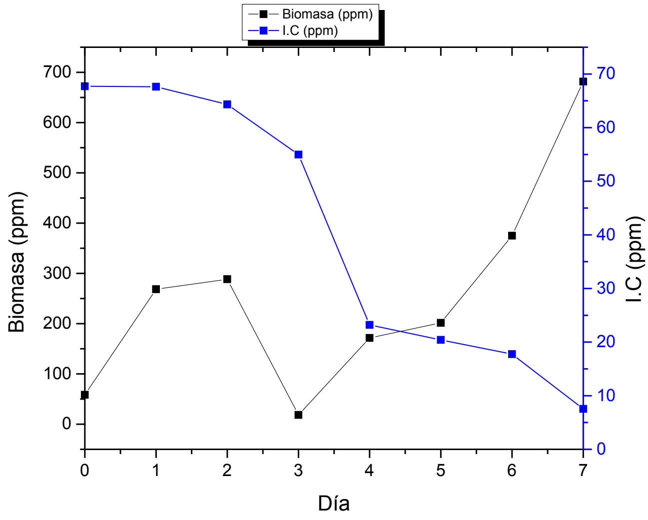


Figura 1 Comparación de crecimiento de biomasa y degradación de IC

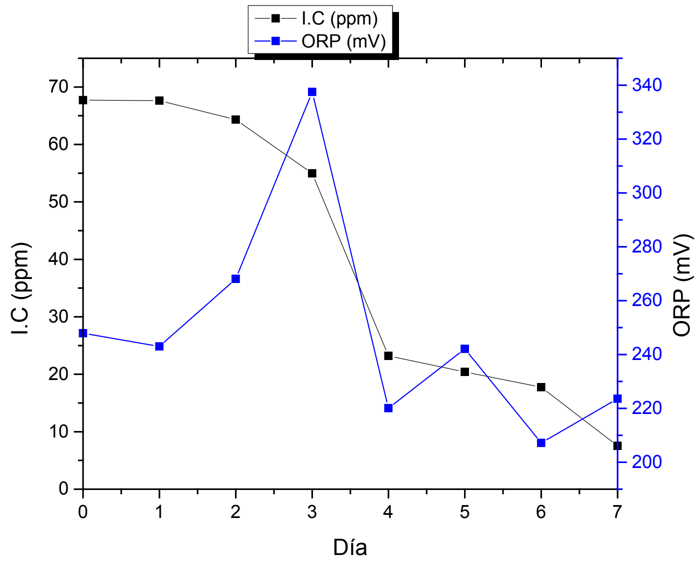


Figura 2 Comparación de potencial de óxido-reducción y degradación de IC

La cuantificación de biomasa muestra 2 fases exponenciales siendo la primera del día 0 a 1, y del día 3 al 7. Sin embargo, se observa que del día 2 al día 3 hay descenso en la biomasa debido a la generación de enzimas extracelulares y autoconsumo de biomoléculas generando una nueva etapa de adaptación (Bizukojc y Ledakowicz, 2006), ocurriendo

un descenso significativo de concentración al tercer día, por lo tanto, *Aspergillus niger* sobrevive al ambiente contaminado y degradarlo (Figura 1).

Un aspecto importante para determinar la degradación de IC son las mediciones de Potencial de óxido-reducción, ORP, la aplicación de *Aspergillus niger* para la biorremediación de efluentes contaminados con colorantes es una alternativa a los procesos fisicoquímicos, en este caso, el análisis de ORP permite ver su influencia en la biodegradación de IC (Figura 2), en este experimento se obtienen bajas concentraciones finales de IC, lo que muestra la existencia de sustancias o productos oxidados, aunque los valores de potencial redox disminuyeron de forma importante a partir del día 3 lo que indicó un mayor descenso en la concentración de IC y se generó un ambiente no tan tóxico para el microorganismo.

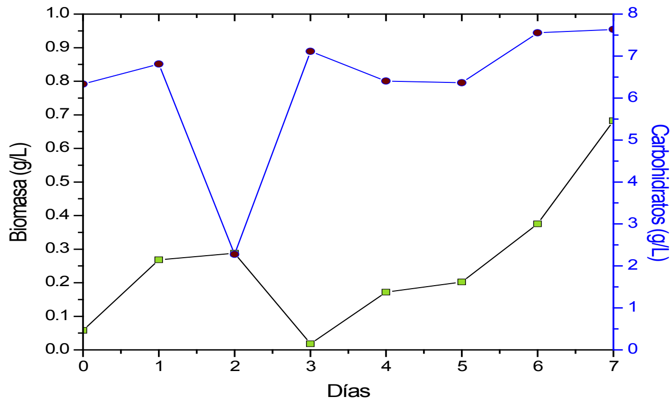


Figura 3 Influencia del sustrato en el crecimiento celular

La sacarosa generó un aumento en la biomasa en los primeros días, así mismo, la sacarificación de la celulosa permitió que *Aspergillus niger* pudiera tomar como fuente de carbono a ésta y mediante el ataque con enzimas extracelulares al IC (Figura 3).

El espectro UV-vis (Figura 4) muestra las absorbancias obtenidas, éstas indican la no formación de isatina ya que un estudio reportado por Ramya, Anusha y Kalavathy (2008) indica que la degradación de índigo carmín genera isatina, así mismo, mediante los grupos funcionales del espectro IR (Figura 5) se comprueba que se degrada IC pero sin obtención de isatina.

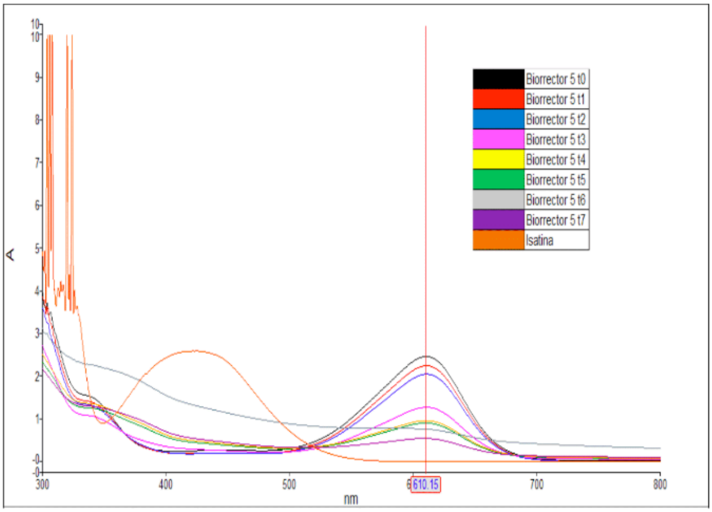


Figura 4 Espectro UV-vis de degradación de IC comparado con UV-vis de isatina

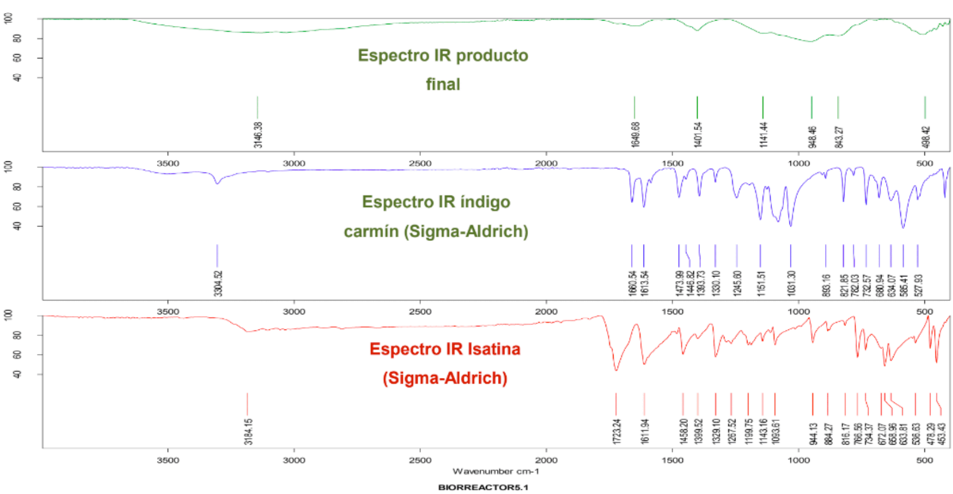


Figura 5 Espectros IR de producto final comparado con índigo carmín e isatina.

CONCLUSIONES

La pre-adaptación de *Aspergillus niger* en agar contaminado con IC a una concentración de 50 ppm, permitió degradar dicho contaminante en una fermentación en medio líquido inmovilizado sobre celulosa obtenida de espinas de nopal, debido a la generación de enzimas.

Aspergillus niger fue capaz de degradar el IC. La remoción de color obtenida fue de 89%. La degradación del IC generó cambios fisicoquímicos, con un potencial de óxido-

reducción positivo que representó la oxidación de compuestos, y comprobó la actividad enzimática de celulasas y pectinasas.

El empleo de técnicas para cuantificación de proteínas mostró un crecimiento diaúxico, así mismo, al tiempo que el microorganismo crecía en la reproducción asexual (trofofase) ocurre un deterioro de las hifas durante la esporulación, encapsulando los nutrientes necesarios para la germinación de las conidioesporas y generación de enzimas que degradaron el IC.

El espectro UV-vis (Figura 4) muestra las absorbancias obtenidas, éstas indican la no formación de isatina ya que un estudio reportado por Ramya, Anusha y Kalavathy (2007) indica que la degradación de índigo carmín genera isatina, así mismo, mediante los grupos funcionales del espectro IR (Figura 5) se comprueba que se degrada IC pero sin obtención de isatina.

REFERENCIAS

Aldrich, S. *Product Specification Índigo Carmine certified by the Biological Stain Commission*.

Arroyo M. (1998). **Inmovilización de enzimas. Fundamentos, métodos y aplicaciones**. *Ars Pharmaceutica*, 1–17.

Bizukojc, M. y Ledakowicz, S., 2006. **A kinetic model to predict biomass content for Aspergillus niger germinating spores in the submerged culture**. Process Biochemistry, 41(5), 1063–1071

Bradford, M. M. (1976). **A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein using the principle of protein dye binding.** *Analytical Biochemistry*, *72*, 248–254. http://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3

Carey, F. A., y Giuliano, R. M. (2014). ***Química orgánica*** (9a Edición). McGrawHill.

Crueger, W., Crueger, A., y Padín, P. L. (1993). ***Biotecnología: manual de microbiología industrial***. Acribia. Retrieved from https://books.google.com.co/books?id=fc9QPwAACAAJ

Dean, J. A., y Lange, N. A. (1999). ***Lange's Handbook of Chemistry***. McGraw-Hill.

Doerner, M. (1998). ***Los materiales de pintura y su empleo en el arte*** (1ra ed.). Reverté.

Eggert, C., Temp, U., Dean, J. F. D., y Eriksson, K. E. L. (1996). **A fungal metabolite mediates degradation of non-phenolic lignin structures and synthetic lignin by laccase.** *FEBS Letters*, *391*(1-2), 144–148. http://doi.org/10.1016/0014-5793(96)00719-3

Fernández, J. A., Henao, L. M., Pedroza-Rodríguez, A. M., y Quevedo-Hidalgo, B. (2009). **Inmovilización de hongos ligninolíticos para la remoción del colorante negro reactivo 5.** *Revista Colombiana de Biotecnología*, *11*(1), 59–72.

Fontana, R. C., y Silveira, M. M. (2012). **Influence of pectin, glucose, and ph on the production of endo- and exopolygalacturonase by Aspergillus oryzae in liquid medium.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *29*(4), 683–690. http://doi.org/10.1590/S0104-66322012000400001

Gómez-Bertel, S., Amaya-Bulla, D., Maldonado-Saavedra, C., Martínez-Salgado, M. M., Quevedo-Hidalgo, B., Soto-Guzmán, A. B., y Pedroza-Rodríguez, A. M. (2008). **Evaluación de tres hongos lignolíticos y de Aspergillus niger como alternativa para el tratamiento de aguas residuales del curtido de pieles.** *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, *24*(3), 93–106.

Gutiérrez-Rojas, I., Moreno-Sarmiento, N., y Montoya, D. (2015). **Mecanismos y regulación de la hidrólisis enzimática de celulosa en hongos filamentosos: Casos clásicos y nuevos modelos**. *Revista Iberoamericana de Micologia*, *32*(1), 1–12. http://doi.org/10.1016/j.riam.2013.10.009

Hopp, V. (1994). ***Fundamentos de tecnología química para formación profesional*** (1a edición). Reverté.

Ingraham, J. L., Ingraham, C. A., Prentiss, H., y Nieto, J. J. (1998). ***Introducción a la microbiología*** (1a edición). Reverté. Madrid

Kaushik, P., y Malik, A. (2009). **Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential.** *Environment International*, *35*(1), 127–141. http://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.010

Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O. M., Yavuz, H. I., y Erbatur, O. (2004). **Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution.** *Journal of Hazardous Materials*, *109*(1-3), 85–93. http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.009

Legersk, B., Chmelov, D., y Ondrejovi, M. (2016). D**egradation of synthetic dyes by laccases - A mini-review.** *Nova Biotechnologica et Chimica*, *15*(1), 90–106. http://doi.org/10.1515/nbec-2016-0010

López, V., y Martín Crespi Rosell. (2015). ***Gestion de los efluentes de la industria textil.*** *Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de la Universidad Politécnica de Cataluña*.

Rai, H. S., Bhattacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T. K., Vats, P., y Banerjee, U. C. (2005). **Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *35*(3), 219–238. http://doi.org/10.1080/10643380590917932

Ramya B., Anusha B., y Kalavathy S., Devilaksm S. (2007) Biodecolorization and biodegradation of Reactive Blue by Aspergillus sp. *African Journal of Biotechnology* Vol. 6 No. 12 (2007)

Reyes-Valerio, C. (2006). Azul Maya / **Maya Blue Pigment.** Retrieved June 9, 2017, from http://www.azulmaya.com/bonampak/cap1.php

Saratale, G. D., Kalme, S. D., y Govindwar, S. P. (2006). **Decolorisation of textile dyes by Aspergillus ochraceus (NCIM-1146)**. *Indian J. of Biotechnology*, *5*(3), 407–410.

Viniegra, G. (2003). **Produccion de Enzimas por Aspergillus**. *BioTecnología*, *8*(2), 1–13.

Yacamán M. J, Rendón L., Arenas J., Serra-Puche M. *(*1996). **Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material**. *Science,* 223-225

CAPÍTULO 3

DESCOLORAÇÃO DE ALARANJADO DE METILA EM BATELADA E EM PROCESSO CONTÍNUO

Data de aceite: 04/01/2021

Cássia Sidney Santana
Departamento de Engenharia Química
Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del Rei
Ouro Branco - MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/3509883977768534

Otávio Henrique Campos Hamdan
Departamento de Engenharia Química
Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del Rei
Ouro Branco - MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/9745214649692598

Alisson Henrique Marques da Silva
Departamento de Engenharia Química
Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del Rei
Ouro Branco - MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/7696132500255779

Bruno Andrade Trindade
Departamento de Engenharia Química
Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del Rei
Ouro Branco - MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/9159335479436325

Daniele Massote Gibram
Departamento de Engenharia Química
Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del Rei
Ouro Branco - MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/0625305449239534

Marcelo da Silva Batista
Departamento de Engenharia Química
Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del Rei
Ouro Branco - MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/1573905329100173

RESUMO: Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido cada vez mais estudados como alternativa aos métodos tradicionais de tratamento de poluentes visando alcançar maior eficiência. Dentre os POAs, destaca-se a reação de Fenton que consiste na formação de radical hidroxila ($HO^{\bullet}$), de elevada capacidade para oxidação de poluentes orgânicos, a partir da reação de degradação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por íons ferro II (Fe^{2+}) em meio ácido. A reação de Fenton quando acompanhada de fotólise (reação foto-Fenton) pode intensificar a formação de radicais hidroxila e promover maior degradação de contaminantes em um efluente. Considerando-se o que foi exposto, nesse trabalho foi estudada a descoloração de uma solução contendo o corante alaranjado de metila, via reação de Fenton, em batelada e em processo contínuo utilizando um reator tubular de fluxo contínuo (PFR). Para o processo contínuo avaliou-se também a reação foto-Fenton, utilizando como fontes luminosas a luz negra e a lâmpada de vapor de mercúrio, ambas com potência de 30 W. De acordo com os resultados, o processo contínuo apresentou maior percentual de descoloração do alaranjado de metila que o processo em batelada. No processo contínuo observou-se 99,57% de descoloração

do alaranjado de metila para um tempo espacial de 60 min, enquanto que em batelada a descoloração foi próxima a 45% após o mesmo tempo. O acoplamento de fonte luminosa ao processo contínuo promoveu um pequeno aumento da porcentagem descoloração. Os resultados revelam o futuro promissor da utilização da reação de Fenton em processo contínuo usando um reator PFR, o qual mostrou alta porcentagem de descoloração de alaranjado de metila.
PALAVRAS-CHAVE: Reação de Fenton; alaranjado de metila; descoloração; processo em batelada; processo contínuo.

ABSTRACT: Advanced Oxidation Processes (AOP) have been studied as an alternative to conventional effluents treatment methods in order to achieve greater efficiency. Among the AOP, the Fenton Reaction is highlighted, which consists of the formation of hydroxyl radical (HO●). This radical has a high capacity for oxidizing organic pollutants, from the reaction of degradation of hydrogen peroxide (H_2O_2) by iron (II) ions (Fe_2^+) in acid solution. The Fenton Reaction can intensify the formation of hydroxyl radicals and promote greater degradation of contaminants in an effluent when accompanied by photolysis (photo-Fenton reaction). Considering what was exposed, the discoloration of an orange methyl dye solution was studied via Fenton Reaction, in batch and in a continuous process using a Plug Flow Reactor (PFR). For the continuous process, the photo-Fenton reaction was evaluated using black light and the mercury-vapor lamp, both with 30 watts. The continuous process showed a higher percentage of discoloration of the methyl orange dye solution than the batch process. In the continuous process, 99.57% of discoloration was observed for a space time of 60 minutes, while in batch the discoloration was close to 45% after the same time. The continuous process with light source promoted a tiny increase in the percentage of discoloration. The results reveal the promising future of the Fenton Reaction in a continuous process in PFR reactors, which showed a high percentage of methyl orange discoloration.
KEYWORDS: Fenton Reaction; Methyl Orange; Discoloration; Batch Process; Continuous Process.

1 | INTRODUÇÃO

As indústrias do setor têxtil têm gerado grandes volumes de efluentes que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. A água é utilizada em praticamente todas as etapas do processo de beneficiamento, gerando efluentes de composição heterogênea, contendo compostos complexos e recalcitrantes. Devido ao processo de tingimento, os efluentes são detentores de forte coloração e elevada carga orgânica, apresentando grande potencial poluidor (RAMOS et al., 2020). O efluente têxtil apresenta elevado pH, altas demandas química e bioquímica de oxigênio e grande quantidade de sólidos totais, requerendo processos rigorosos de tratamento, a fim de atender as legislações vigentes. Enquanto a matéria orgânica é facilmente degradada por tratamentos biológicos convencionais, os sólidos totais tendem a persistir no meio líquido mesmo diante desses tratamentos. Os sólidos totais presentes no efluente têxtil estão majoritariamente dissolvidos, devido à variedade de corantes utilizados no processo (YASSEN e SCHOLZ,

2019). Sua estrutura aromática e complexa é resistente à luz, à atividade biológica e a outras condições ambientais degradativas, requerendo caminhos alternativos de tratamento como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Esses processos envolvem a geração de radicais livres que são altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($HO^•$) (ARAÚJO et al., 2016).

A reação de Fenton clássica, uma das mais conhecidas entre os POAs, promove a geração dos $HO^•$ a partir da degradação catalítica do H_2O_2 por íons Fe^{2+} (Equação 1: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^• + HO^−$, k = 50-80 $mol^{−1}$ L $s^{−1}$) (NIDHEESH, GANDHIMATHI, RAMESH, 2013). Devido à alta reatividade, esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, inclusive com os corantes utilizados na indústria têxtil, promovendo a descoloração de efluentes (PLIEGO et al., 2015). O interesse pelos POAs tem crescido por serem consideradas tecnologias limpas, podendo, em muitas situações, atingir a completa mineralização dos poluentes e promover a decomposição de contaminantes orgânicos não biodegradáveis, tais como aromáticos halogenados (ARAÚJO et al., 2016).

Com o intuito de favorecer a formação de mais radicais hidroxila, a reação de Fenton pode ser acompanhada do uso de radiação. Essa reação, denominada foto-Fenton, tem por objetivo alcançar maiores porcentagens de descoloração e degradação da matéria orgânica (TORRADES e GARCÍA-MONTAÑO, 2014). As reações Fenton e foto-Fenton podem ser conduzidas em batelada ou em processo contínuo. Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo avaliar a descoloração de alaranjado de metila via reação de Fenton e foto-Fenton em processo contínuo comparando com o processo em batelada.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Ensaios realizados no processo em batelada

Inicialmente foram realizados quatro ensaios reacionais para o processo em batelada, conforme Tabela 1. Esses ensaios foram realizados em um béquer ao abrigo da luz. Em intervalos de tempo de 30, 40 e 60 min, com o auxílio de uma micropipeta, coletaram-se amostras de 2 mL do meio reacional que foram transferidas para uma cubeta de vidro. Imediatamente após a coleta de cada amostra, mediu-se a absorbância em um espectofotômetro Micronal, modelo AJX-1600, usando comprimento de onda de 508 nm, no qual o alaranjado de metila apresenta a máxima absorbância em pH 2,5-3,0 (SANTANA et al., 2020).

Ensaio	Reagente	Concentração da solução / Volume adicionado
1	Alaranjado de metila	300 μmol L^{-1} / 200 mL
	Ácido sulfúrico	20 mmol L^{-1} / 100 mL
	Água destilada	1700 mL
2	Alaranjado de metila	300 μmol L^{-1} / 200 mL
	Ácido sulfúrico	20 mmol L^{-1} / 100 mL
	Peróxido de hidrogênio	4,5 mmol L^{-1} / 200 mL
	Água destilada	1500 mL
3	Alaranjado de metila	300 μmol L^{-1} / 200 mL
	Ácido sulfúrico	20 mmol L^{-1} / 100 mL
	Sulfato de Ferro II	1,2 mmol L^{-1} / 50 mL
	Água destilada	1650 mL
4	Alaranjado de metila	300 μmol L^{-1} / 200 mL
	Ácido sulfúrico	20 mmol L^{-1} / 100 mL
	Peróxido de hidrogênio	4,5 mmol L^{-1} / 200 mL
	Sulfato de Ferro II	1,2 mmol L^{-1} / 50 mL
	Água destilada	1450 mL

Tabela 1. Reagentes, concentrações e volumes usados nos ensaios no processo em batelada.

Ensaios realizados no processo contínuo

Para o processo contínuo foi construído um sistema constituído de três partes: (A) alimentação, (B) reator tubular com escoamento contínuo (do inglês PFR, *Plug Flow Reactor*) e (C) coleta e análise da solução com alaranjado de metila, conforme ilustrado na Figura 1. O sistema de alimentação compõe-se por (i) um tanque contendo solução de peróxido de hidrogênio (450 μmol L^{-1}), (ii) um tanque contendo solução de alaranjado de metila (30 μmol L^{-1}), sulfato de ferro II (30 μmol L^{-1}) e ácido sulfúrico (1 mmol L^{-1}) e (iii) uma bomba dosadora para alimentação dos reagentes no reator PFR. O reator PFR apresenta volume total de 1250 mL, divididos em quatro tubos de borossilicato por onde circula o efluente. Esses tubos apresentam diâmetro hidráulico de 2,30 cm e comprimento de 75,20 cm. Os tubos de borossilicato foram escolhidos devido a sua fácil manipulação, menor custo, excelentes propriedades ópticas, resistência ao ataque químico, resistência mecânica e térmica. Avaliaram-se os tempos de residência de 5, 30 e 60 min, utilizando-se vazões volumétricas de alimentação dos reagentes de 250 mL min^{-1}, 41,67 mL min^{-1} e 20,83 mL min^{-1}, respectivamente.

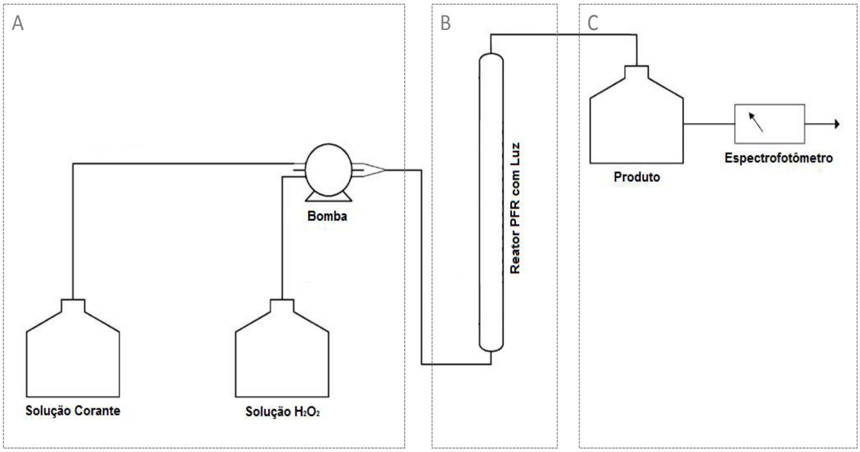


Figura 1. Representação do sistema reacional composto pela: alimentação (A), Reator (B) e coleta e análise da solução de alaranjado de metila (C).

Um tubo cilíndrico de policloreto de vinila de parede interna espelhada foi utilizado para fixar simetricamente os quatro tubos em seu interior. No centro do tubo de policloreto de vinila foi fixado um suporte para alocação da fonte de radiação para realização das reações foto-Fenton. Por fim, o sistema foi vedado em suas extremidades, com tampas plásticas, para minimizar os efeitos da radiação externa nos resultados experimentais. A Figura 2 apresenta as visões frontais e laterais do reator PFR.

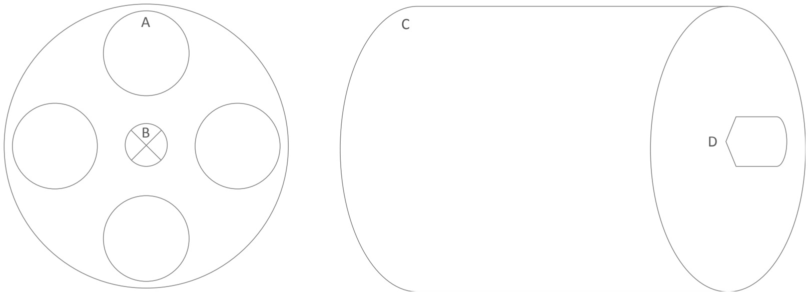


Figura 2. Representação da visão frontal e lateral do reator PFR, indicando os tubos de borossilicado (A), a lâmpada de vapor de mercúrio (B), o tubo de policloreto de vinila (C) e a tampa de vedação (D).

Para avaliar a influência da luminosidade na descoloração do alaranjado de metila via reação foto-Fenton em sistema contínuo, fixou-se a vazão para um determinado tempo de residência, e realizaram-se testes: na ausência de luminosidade (lâmpada desligada), na presença da lâmpada de vapor de mercúrio ou da lâmpada de luz negra, ambas de potência 30 W.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios em batelada (descritos na Tabela 1) são apresentados na Figura 3. Esses ensaios foram realizados para avaliar as condições reacionais que propiciariam a descoloração do alaranjado de metila. A adição da solução de ácido sulfúrico se faz necessária uma vez que esse tratamento exige limitada faixa de pH (2,5 a 3,0), pois acima de um pH = 3,0 ocorre precipitação do ferro e abaixo de 2,5 a alta concentração de H^+ reage, indesejavelmente, com o radical hidroxila, $HO^\bullet$ (Equação 2: $HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$) (NIDHEESH, GANDHIMATHI, RAMESH, 2013). Na Figura 3 observa-se que a descoloração ocorre somente no caso em que se tem a reação de Fenton (Ensaio 4), atingindo cerca de 45% de descoloração decorridos 60 min. Na presença de íons Fe^{2+} e H_2O_2, em meio ácido, são gerados os radicais hidroxila, os quais atuam no processo de oxidação da matéria orgânica em solução. Os íons Fe^{3+} gerados no meio reacional podem também reagir com o H_2O_2 formando, assim, o radical hidroperoxila, $HO_2^\bullet$ (Equação 3: $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$, $k = 0{,}002\text{-}0{,}01\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$), o qual possui menor potencial para oxidação do alaranjado de metila comparado ao radical hidroxila, mas que também atua na mineralização desse corante no meio reacional (SANTANA et al., 2019).

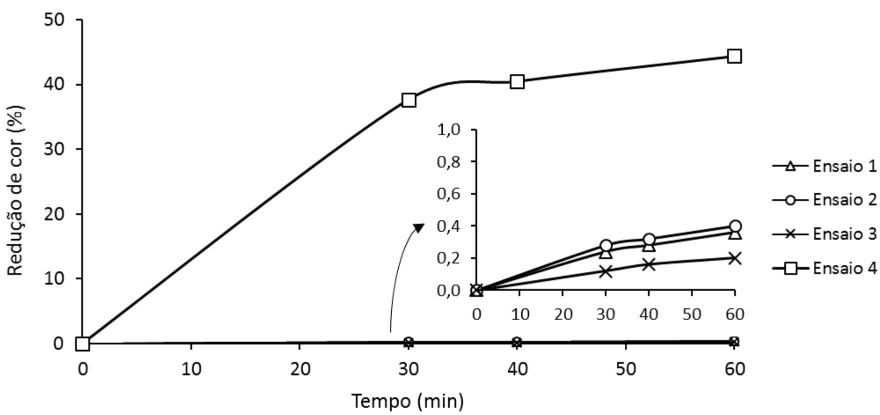


Figura 3. Porcentagens de descoloração do alaranjado de metila (30 μmol L^{-1}) na presença de H_2SO_4 (1 mmol L^{-1}) e: 1 – sem aditivo; 2 – H_2O_2 (450 μmol L^{-1}); 3 – sulfato de $Fe^{2+}_{(aq)}$ (30 μmol L^{-1}); 4 – H_2O_2 (450 μmol L^{-1}) e sulfato de $Fe^{2+}_{(aq)}$ (30 μmol L^{-1}).

Nota-se que em 30 min de reação é atingida uma porcentagem de descoloração próxima a 38%, e nos posteriores 30 min é obtida uma porcentagem de 7% (totalizando 45% de descoloração após 1 h). Estudos anteriores mostram que a descoloração dos corantes por reação de Fenton pode ser dividida em dois estágios: o primeiro corresponde àquele no qual a formação de radical hidroxila ocorre rapidamente e, portanto, a descoloração é

mais intensa e, o segundo refere-se àquele no qual, devido à menor formação de radical hidroxila e início da formação do radical hidroperoxila, tem-se uma descoloração mais lenta (NIDHEESH, GANDHIMATHI, RAMESH, 2013; SANTANA et al., 2019). Um possível mecanismo para a degradação do alaranjado de metila por reagentes Fenton foi proposto por Devi e colaboradores (2010). De acordo com os autores, a oxidação desse azocorante ocorre pela adição de um radical hidroxila ao átomo de carbono que suporta a ligação –N=N–. O substituinte -$N(CH_3)_2$, grupo não cromóforo presente neste corante, também é um importante local de ataque por radicais $^{\bullet}OH$ (DEVI et al., 2010).

A Figura 4 mostra os resultados da descoloração do alaranjado de metila na reação de Fenton realizada em batelada e em processo contínuo usando reator PFR. Nota-se que, quando a reação de Fenton é realizada em processo contínuo, a eficiência na descoloração é muito maior que no processo em batelada. A avaliação da reação em um tempo espacial de 60 min no reator PFR mostrou uma porcentagem de descoloração de 99,57%, aproximadamente 2,2 vezes maior quando comparada ao processo em batelada para um mesmo tempo reacional (44,42%). No reator PFR, a porcentagem de descoloração no tempo espacial de 30 e 60 min foi praticamente a mesma, indicando que em processo contínuo, a reação de Fenton se processa mais rapidamente que àquela em batelada. Além disso, a descoloração de corantes em batelada torna-se praticamente inviáveis para aplicação em escala industrial, tendo em vista o grande volume de efluentes gerados (PLIEGO et al., 2015; YASSEN e SCHOLZ, 2019).

Com o intuito de avaliar o desempenho do reator PFR na descoloração do alaranjado de metila, aumentou-se a vazão da bomba, de modo que o tempo espacial fosse reduzido para 5 min e, diante dessas condições, a porcentagem de descoloração foi de 92,33%. Ou seja, mesmo diminuindo o tempo espacial em 6 vezes, a porcentagem de descoloração foi 2,44 vezes e aproximadamente 2 vezes maior do que em batelada para tempos reacionais de 30 e 60 min, respectivamente. Uma provável justificativa para a maior eficácia na descoloração de alaranjado de metila no processo contínuo está relacionada à alimentação contínua de peróxido de hidrogênio ao reator PFR e, no caso do processo em batelada, um excesso de peróxido de hidrogênio, presente no meio reacional no início da reação, pode atuar como sequestrador do radical hidroxila (Equação 4: $H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$, k = 1,7-4,5 x10^7 mol^{-1} L s^{-1}) (NIDHEESH, GANDHIMATHI, RAMESH, 2013). Com a ocorrência da reação representada pela Equação 4 tem-se a formação do radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$), o qual apresenta menor potencial de redução (E^o = 1,42 V) que o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) (E^o = 2,81 V), que reduz a descoloração. Na literatura, o efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 também foi observado na degradação de herbicidas e efluentes (PATERLINI e NOGUEIRA, 2005; TORRADES et al., 2003).

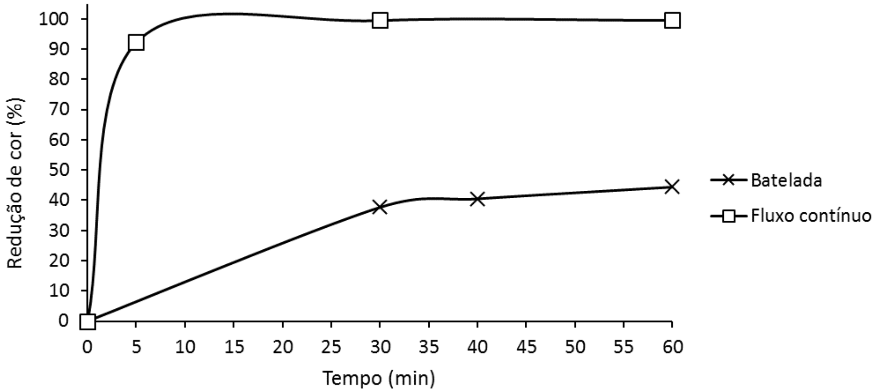


Figura 4. Descoloração do alaranjado de metila na reação de Fenton realizada em batelada e em processo contínuo usando reator PFR.

A descoloração do alaranjado de metila também foi avaliada na reação foto-Fenton, em processo contínuo, acoplando-se a lâmpada de luz negra ou a lâmpada de vapor de mercúrio de 30 W ao reator PFR. Na Tabela 2 são apresentados os resultados da reação foto-Fenton em processo contínuo.

Tipo de luz	% Descoloração média para τ = 5 min (± desvio)
Lâmpada de vapor de mercúrio (30 W)	93,21 ± 0,20
Lâmpada de luz negra (30 W)	96,82 ± 0,04
Sem iluminação de lâmpada	92,33 ± 0,29

Tabela 2. Descoloração de alaranjado de metila na reação foto-Fenton em processo contínuo, usando reator PFR com tempo espacial de 5 min.

Os resultados mostram que as porcentagens de descoloração do alaranjado de metila utilizando as lâmpadas de vapor de mercúrio e de luz negra como fontes luminosas foram de 93,21% e 96,82%, respectivamente. Com a presença das lâmpadas, melhores resultados foram obtidos na descoloração do alaranjado de metila, comparado à descoloração na ausência de iluminação das lâmpadas (92,33%). Esse fato pode estar relacionado à maior formação do radical hidroxila. A fonte luminosa é capaz auxiliar no rompimento das ligações químicas entre as moléculas de H_2O_2 e, consequentemente, auxiliar na formação do radical hidroxila (NIDHEESH, GANDHIMATHI, RAMESH, 2013; SILVA, 2007). A maior porcentagem descoloração na presença da luz negra pode estar associada à constante cinética da reação. Silva (2007) estudando a degradação de

benzeno e fenol obteve constantes cinéticas entre 0,0004 e 0,0009 min^{-1} para a lâmpada de luz negra e de 0,0013 min^{-1} para a lâmpada de vapor de mercúrio, mostrando que a presença da luz negra levou à maior constante cinética da reação e, consequentemente, maior porcentagem de degradação, corroborando-se, assim, os resultados apresentados na Tabela 2.

Contudo, os resultados da Tabela 2 mostram que a descoloração do alaranjado de metila na reação de Fenton em processo contínuo, usando reator PFR, obteve porcentagens de descoloração superiores a 90%, fixando-se o tempo de residência em 5 min. Foi observado um pequeno aumento na reação foto-Fenton, provavelmente devido à baixa potência das lâmpadas. Entretanto, pode-se vislumbrar como promissor o uso da reação de Fenton em processo contínuo, usando um reator PFR, o qual mostrou alta porcentagem de descoloração do alaranjado de metila em menor tempo espacial.

4 I CONCLUSÃO

A descoloração de alaranjado de metila via reação de Fenton foi realizada em batelada e apresentou 44,42% de redução de coloração em 60 min de reação. No processo contínuo observou-se 99,57% de descoloração do alaranjado de metila para um tempo espacial de 60 min, usando um reator tubular de fluxo contínuo (PFR). Assim, foi concluído que o percentual de descoloração de alaranjado de metila em processo contínuo foi 2,2 vezes maior comparado ao processo em batelada. Essa maior eficácia na descoloração de alaranjado de metila no processo contínuo foi relacionada à alimentação contínua de peróxido de hidrogênio ao reator PFR.

Para o processo contínuo avaliou-se também a reação foto-Fenton, utilizando como fontes luminosas de 30 W as lâmpadas de luz negra e de vapor de mercúrio. Foi observado um pequeno aumento na reação foto-Fenton, provavelmente devido à baixa potência das lâmpadas. Entretanto, os resultados mostraram que a descoloração do alaranjado de metila na reação de Fenton em processo contínuo, usando reator PFR, obteve porcentagens de descoloração superiores a 90%, fixando-se o tempo de residência em 5 min. A alta porcentagem de descoloração do alaranjado de metila em menor tempo espacial torna promissor o uso da reação de Fenton em processo contínuo, usando um reator PFR.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Revista Ambiente & Água, v. 11, p. 387-401, 2016.

DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; RAJU, K. S. A.; RAJASHEKHAR, K. E. **Photo-Fenton and photo-Fenton-like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: influence of oxidation states of iron.** Chemical Papers, v. 64, p. 378-385, 2010.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T**. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review.** Environmental Science and Pollution Research, v. 20, p. 2099-2132, 2013.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. **Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds.** Chemosphere, v. 58, p. 384-392, 2005.

PLIEGO, G.; ZAZO, J. A.; GARCIA-MUÑOZ, P.; MUÑOZ, M.; CASASA, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. **Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 45, p. 2611-2692, 2015.

RAMOS, M. D. N.; CLAUDIO, C. C.; REZENDE, P. H. V.; CABRAL, L. P.; SANTOS, L. A.; MESQUITA, P. L.; AGUIAR, A**. Análise crítica das características de efluentes industriais do setor têxtil no Brasil.** Revista Virtual de Química, v. 12, p. 913-929, 2020.

SANTANA, C. S.; BONFIM, D. P. F; DA CRUZ, I. H.; BATISTA, M. S.; FABIANO, D. P. **Fe_2O_3/MCM-41 as catalysts for methyl orange degradation by Fenton-like reactions.** Environmental Progress & Sustainable Energy, e13507, 2020.

SANTANA, C. S.; RAMOS, M. D. N.; VELLOSO, C. C. V.; AGUIAR, A. **Kinetic Evaluation of Dye Decolorization by Fenton Processes in the Presence of 3-Hydroxyanthranilic Acid.** International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 16, p. 1602, 2019.

SILVA, F. V. **Aplicação da fotocatálise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo tipo labirinto.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. **Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions.** Dyes and pigments, v. 100, p. 184-189, 2014.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents.** Chemosphere 53, p. 1211-1220, 2003.

YASSEN, D. A.; SCHOLZ, M. **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 16, p. 1193-1226, 2019.

CAPÍTULO 4

ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO CARVÃO ATIVADO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 02/11/2020

Ismael Laurindo Costa Junior
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Medianeira – PR
http://lattes.cnpq.br/8830429960630659

Bruna Ataide Barros Fonseca
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Medianeira – PR
http://lattes.cnpq.br/2914774669036004

Juliana Bortoli Rodrigues Mees
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Medianeira – PR
http://lattes.cnpq.br/3996272952342357

RESUMO: A ocorrência de microcontaminantes emergentes nos diversos compartimentos ambientais tem motivado o desenvolvimento de tecnologias avançadas no tratamento de esgoto e águas de abastecimento. Esse grupo de poluentes, por não terem seus efeitos ecotoxicológicos comprovados, não são regulamentadas por leis. Assim, acabam por não serem monitorados. Os fármacos são exemplos dessas substâncias, muito utilizados para consumo humano e veterinário. O sulfametoxazol é um antibiótico pertencente à família da sulfonamidas, comumente prescrito para fins de tratamento de diversas infecções e dessa forma de amplo uso na atualidade. Esse trabalho teve por objetivo a análise do potencial adsortivo do carvão ativado na remoção do fármaco sulfametoxazol em solução aquosa. Para isso, otimizaram-se as variáveis pH e a massa de carvão ativado por meio de delineamento experimental composto central rotacional 2² (DCCR). A avaliação estatística foi baseada na análise de variância (ANOVA) e o estudo da falta de ajuste. Posteriormente realizaram-se ensaios de adsorção, avaliando a cinética, isotermas e termodinâmica do processo. A otimização indicou que as condições ideais para realização do processo foram de massa de 0,023 g de carvão ativado e pH igual a 5,6, prevendo um percentual de remoção de 93,8%. O tempo de contato para que fosse estabelecido o equilíbrio do processo foi de 360 min, com eficiência de 92,17% e remoção de 4,53 mg g^{-1} do analito. Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais, indicando eficiências de remoção entre 96 e 98%, atingindo capacidades máximas de adsorção, que foram de 39,67; 54,23 e 51,91 mg g^{-1} para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é espontâneo, favorável e endotérmico. Dessa forma, o carvão ativado demonstrou um desempenho favorável à remoção do sulfametoxazol.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes. Fármacos. Adsorção.

ADSORPTION OF THE ANTIBIOTIC SULFAMETOXAZOLE IN AQUEOUS MEDIA USING ACTIVATED COAL

ABSTRACT: The occurrence of microcontaminants emerging in the various environmental compartments has motivated the development of advanced technologies in the treatment of sewage and water supply. This group of pollutants, as their ecotoxicological effects are not proven, are not regulated by laws; therefore, they end up not being monitored. Drugs are examples of these substances, widely used for human and veterinary consumption. Sulfamethoxazole is an antibiotic belonging to the sulfonamide family, commonly prescribed for the purpose of treating various infections and thus of widespread use today. For this, the variables pH and the mass of activated carbon were optimized by means of experimental designs (Full factorial design 2^2 and the central rotational composite design 2^2). The statistical evaluation was based on the analysis of variance (ANOVA) and the study of the lack of adjustment. Subsequently performed the adsorption tests, evaluating the kinetics, isotherms, and thermodynamics of the process. The optimization indicated that the ideal conditions for carrying out the process were of a mass equal to 0.023 g of activated carbon and pH equal to 5.6, providing a removal percentage of 73.8%. The contact time for the balance of the process to be established was 360 minutes, with 92.17% efficiency, removing 4.53 mg g^{-1}. The experimental data were adapted to the pseudo-second order kinetic model. For the adsorption isotherms, the Langmuir model was the one that best described the experimental data, indicating removal efficiencies between 96 and 98%, reaching maximum adsorption capacities, which were 39.67, 54.23 and 51.91 mg g^{-1} for temperatures of 25, 35 and 45 °C. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption process is spontaneous, favorable and endothermic. In this way, activated carbon demonstrated a favorable performance for the removal of sulfamethoxazole.
KEYWORDS: Micropollutants. Drugs. Adsorption.

1 I INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve avanços nas tecnologias relacionadas ao tratamento de águas residuárias com a finalidade de atendimento à legislação quanto aos poluentes convencionais. Entretanto, com o aumento da contaminação dos corpos hídricos por diversos compostos de amplo uso nos mais variados segmentos da sociedade e da indústria, mediante a incorporação de substâncias de natureza exógena, torna-se necessário o complemento dos sistemas atuais com processos capazes de remover efetivamente esses compostos até então pouco conhecidos e tidos como de pouca relevância ambiental.

Dentre esses contaminantes, destacam-se os poluentes emergentes (POEs) que podem ser substâncias sintéticas ou naturais e contaminam o meio ambiente. Como não são regulamentadas, acabam não sendo monitoradas e isso contribui para a escassez de dados sobre suas dinâmicas e comportamentos nos ecossistemas. Alguns exemplos de POEs são os fármacos, hormônios, nanomateriais, produtos de higiene pessoal, entre outros (CANELA et al., 2014; COSTA; PLETSCH; TORRES, 2014).

Os produtos farmacêuticos têm se destacado pela sua constante ocorrência no meio

ambiente. Os fármacos são substâncias orgânicas muito utilizadas para consumo humano e uso veterinário (BILA; DEZOTTI, 2003; KÜMMERER, 2009). Esses poluentes entram em contato com o meio ambiente através dos processos industriais, agropecuária, dejetos domésticos, descartes direto em rede de esgoto ou até mesmo diretamente nos corpos d'água, podendo ser excretados na sua forma metabolizada ou não metabolizada (BILA; DEZOTTI, 2003; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004). Com isso, podem ser encontrados nas matrizes ambientais (efluentes industriais, solos, água, sedimentos, emissões gasosas, alimentos e amostras biológicas) (BARCELÓ, 2003; HERNANDO et al., 2006; LIMA et al., 2014).

Os fármacos da classe dos antibióticos são usados extensivamente na medicina humana e veterinária com finalidade de prevenir ou tratar infecções microbianas mediante aos usos terapêuticos, como promotores de crescimento e aditivos alimentares nas dietas de frangos, suínos e bovinos (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; HERNANDO et al., 2006). A principal problemática da disseminação de antimicrobianos no meio ambiente é sua contribuição para o desenvolvimento e disseminação de microrganismos resistentes. As bactérias, quando expostas à baixa dose de antibiótico, vão gradualmente se tornando tolerantes (SAHOO et al., 2010). Esse quadro é agravado à medida que esse tipo de fármaco não é completamente removido durante os processos convencionais de tratamento de esgoto e nas práticas de manejo de dejetos agropecuários (BILA; DEZOTTI, 2003; TEUBER, 2001).

O uso de antibióticos é difundido mundialmente, sendo utilizado em grandes quantidades. Seu consumo em todo o mundo é estimado em torno de 100.000 a 200.000 ton (WISE, 2002). O sulfametoxazol (4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil)-benzenossulfonamida) (Figura 1a) é um antimicrobiano sintético pertencente à família da sulfonamidas, comumente prescrito para fins de tratamento de infecções urinárias, pneumonia, bronquite crônica, meningite meningocócica e toxoplasmose (PEREIRA et al., 2015). É considerado um microcontaminante emergente, pois na saúde humana e no ecossistema pode causar efeito adverso. A exposição continua ao sulfametoxazol, pela ingestão de águas contaminadas, influencia no aumento da resistência bacteriana e no desenvolvimento de câncer (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009; RICHARD et al., 2014).

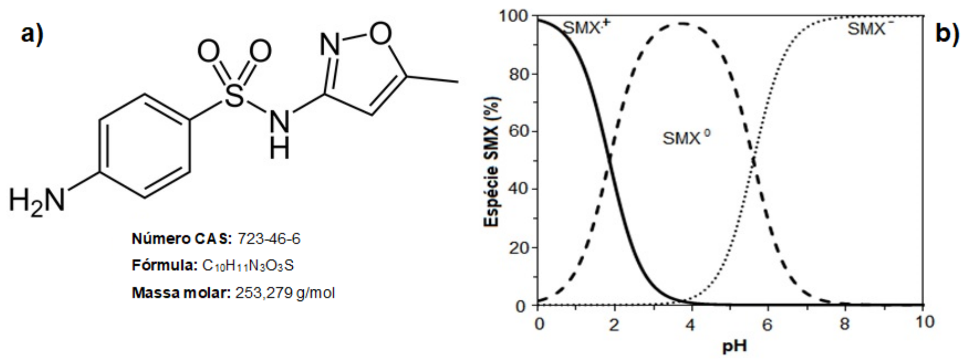


Figura 1. Estrutura do Sulfametoxazol a) e diagrama de especiação em função do pH b)

Fonte: Adaptado de Boreen; Arnold; McNeill (2004).

O sulfametoxazol (SMX) e os outros fármacos, considerados microcontaminantes emergentes, não são totalmente metabolizados no organismo e parte é excretada em fezes e urinas na sua forma original ou na forma de metabólitos primários e secundários. A literatura reporta que para o sulfametoxazol são excretados na urina cerca de 10 a 30% da concentração administrada por via oral (NOVELLI; ROSI, 2017; TAMBOSI et al., 2010). As formas mais estáveis são o ânion sulfametoxazol em meio básico e a forma protonada em meio ácido (Figura 1b) (BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004). Alguns estudos já realizados vêm comprovando a presença de sulfametoxazol em meio aquático (Tabela 1).

Concentração ($\mu g\ L^{-1}$)	Matriz	País	Referência
0,080	Efluente de ETE	França	(ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003)
0,090	Efluente de ETE	Grécia	
0,010	Efluente de ETE	Itália	
0,020	Efluente de ETE	Suécia	
0,049	Efluente de ETE	Canada	(GAGNÉ; BLAISE; ANDRÉ, 2006)
0,250	Efluente de ETE	Espanha	(CARBALLA et al., 2004)
0,400	Efluente de ETE	Alemanha	
0,410	Água subterrânea	Alemanha	(SACHER et al., 2001)
0,050	Água superficial	EUA	(STACKELBERG et al., 2004)
0,037	Água subterrânea	Israel	(AVISAR; LESTER; RONEN, 2009)
0,001-0,011	Água superficial	Brasil	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)

Tabela 1. Concentrações de Sulfametoxazol reportadas em matrizes aquosas

As técnicas convencionais aplicadas tanto para tratamento de esgoto quanto para

água não são eficientes para remoção desses tipos de poluentes, pois atuam na remoção parcial ou na transferência para outras matrizes ambientais como lodo e sedimentos. Com isso, uma carga considerável é descartada no corpo receptor ou disposta em outros compartimentos como o solo (KÜMMERER; AL-AHMAD; MERSCH-SUNDERMANN, 2000; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Assim, reitera-se a necessidade de desenvolvimento de técnicas complementares aos tratamentos existentes. Uma das alternativas propostas para mitigação dos POEs como fármacos antibióticos em águas residuárias são as baseadas em processos de adsorção por meio de adsorventes conhecidos como o carvão ativado (NAVARRETE et al., 2006).

A adsorção é um processo físico que ocorre por meio da transferência de moléculas de um gás ou líquido para uma superfície sólida devido às interações com os constituintes do sólido. As interações entre o adsorvato e adsorvente podem ocorrer de forma física (fisissorção) ou química (quimissorção) (CORNELISSEN et al., 2005; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Para a adsorção são utilizados materiais com característica porosa como adsorvente. Alguns dos adsorventes mais utilizados são a sílica gel, o carvão ativado, a alumina, as zeólitas sintéticas e diversas argilas, destacando-se o carvão ativado pelas suas características que favorecem a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA et al., 2002).

O carvão ativado é uma técnica que, aliada aos tratamentos convencionais, apresenta uma boa prospecção para a eficiência na remoção de fármacos (TERNES et al., 2002). É caracterizado pela sua estrutura em poros, é composto por materiais carbonosos que apresentam uma forma microcristalina pelo processamento para aumento da porosidade interna e consequentemente sua área de contato. Quando o carvão é ativado, ele apresenta uma porosidade similar a uma rede de túneis que se dividem em canais menores. Assim, sua porosidade pode ser caracterizada como micro, meso e macroporosidade, está presente em todos os carvões ativados possuem os três tipos de poros, variando a proporção de acordo com o precursor e o processo de fabricação (CLAUDINO, 2003; RIMOLI et al., 2019; RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO; GONZÁLEZ, 1995).

Considerando a temática dos POEs como os fármacos antibióticos e a necessidade de mitigação desses micropoluentes, este trabalho propõe a aplicação de carvão ativado como técnica de remoção do antimicrobiano sulfametoxazol em meio aquoso por adsorção, mediante a otimização das variáveis massa de adsorvente e pH empregando delineamentos experimentais, avaliação da cinética e estudo de isotermas.

2 I MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes, padrões e soluções

O fármaco sulfametoxazol (SMX) foi adquirido na forma de padrão analítico com pureza de ≥ 98,0% (Sigma-Aldrich®). Foi preparada solução estoque à 1000 mg L^{-1}, avolumadas em água ultrapura e conservadas a 4ºC sob refrigeração, protegidas da luz. Nos ensaios de adsorção foi usado carvão ativo granular comercial (Dinâmica®) e de acordo com as faixas de pH ocorreram ajustes com ácido clorídrico (HCl, Dinâmica®) e hidróxido de sódio (NaOH, Moderna ®) 0,01 mol L^{-1}.

2.2 Instrumentação, calibração analítica e caracterização espectroscópica do sulfametoxazol

Nos ensaios as determinações analíticas do SMX foram obtidas com o auxílio do espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples, (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm com resolução de 2 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foram preparadas soluções com concentração de 0,5 a 25 mg L^{-1} do padrão nos pH 2, 7 e 12 sendo então obtida a curva de calibração para identificar os máximos de absorção do fármaco e seu perfil espectroscópico.

2.3 Determinação do ponto de carga zero (ph_{pcz})

O valor de pH utilizado nos ensaios foi determinado por meio da análise do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do carvão ativado, a fim de definir a faixa mais favorável para o processo de adsorção. Foram adicionados 0,012 g do carvão ativado em 25 mL de solução de cloreto de sódio 0,01 mol L^{-1} (NaCl, Vetec®), sob diferentes condições de pH (2, 4, 6, 8, 10, 12), ajustando-os com solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec) a 0,01 mol L^{-1}, para os valores na faixa ácida, e hidróxido de sódio (NaOH, Biotec) a 0,01 mol L^{-1} para valores de pH básico, utilizado o pHmetro Hanna modelo pH 21. Para que houvesse o equilíbrio, as soluções foram levadas à agitação por 24 h em incubadora *shaker (*modelo LAC – 2000, Lactea ®), a 30°C e 300 rpm. As amostras foram filtradas em membranas de Nylon 0,22 µm. A leitura do pH final foi realizada e os valores foram plotados em função dos valores de pH inicial (ČEROVIĆ et al., 2007).

2.4 Otimização das condições de adsorção

Com objetivo de determinar os parâmetros de massa do carvão ativado e o pH da solução em que a adsorção fosse eficiente, foi realizado um delineamento experimental fatorial completo 2^2 como planejamento inicial (Tabela 2). A otimização foi ajustada a fim de determinar uma melhor condição das variáveis em que atinja uma maior resposta do sistema. Para isso, aplicou-se o delineamento experimental composto central rotacional

2² (DCCR), com pontos centrais e axiais (Tabela 2). Os valores de pH foram definidos com base no pH_{PCZ}.

Variáveis	Níveis codificados e reais							
	Planejamento 2²			DCCR				
	-1	0	+1	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	2	7	12	3,7	4,5	6,5	8,5	9,3
Massa (g)	0,01	0,03	0,05	0,0021	0,005	0,012	0,020	0,023

Tabela 2. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo 2² e DCCR.

Em cada ensaio foram utilizados 25 mL de uma solução do antibiótico SMX na concentração de 5 mg L^{-1} e adicionada a massa de carvão ativado e ajustado o pH de acordo com cada delineamento (Tabela 2). A solução foi submetida à agitação em 300 rpm por 2 horas em uma temperatura de 30°C. Após a condução dos testes, as amostras foram filtradas em membranas de Nylon 0,22 µm e realizadas as leituras de absorbância a fim de determinar as concentrações finais de sulfametoxazol.

O *software Statistica*, versão 8.0 (Statosoft™, USA), foi utilizado para determinação dos efeitos das variáveis independentes e para a obtenção de curvas de níveis e a otimização. A resposta utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de SMX empregando Análise de Variância (ANOVA) no nível de significância de 95%.

2.5 Cinética e isotermas de adorção do sulfametozazol em carvão ativado

No estudo da cinética de adsorção, realizado em duplicata, foram utilizadas soluções de sulfametoxazol, com concentração de 5 mg L^{-1}, nas condições ótimas de massa de carvão ativado e pH obtidas no delineamento experimental. Para a condução dos ensaios foram adicionados 0,46 g de carvão ativado em 500 mL da solução. As amostras foram submetidas à agitação orbital constante por 10 h a 300 rpm em uma temperatura de 30°C. Alíquotas da amostra foram coletadas em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 min. As soluções foram filtradas em membranas de Nylon 0,22 µm e determinadas as concentrações de SMX no tempo.

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio, calculou-se a quantidade de sulfametoxazol adsorvido (Equação 1).

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} . V \quad \text{Equação 1}$$

Onde Q_{eq} é a quantidade de sulfametoxazol adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), *m* é a massa do adsorvente (g), C_0 é a concentração inicial do sulfametoxazol na solução (mg L^{-1}), C_e é concentração de sulfametoxazol na solução em

equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume da solução (L).

Existem vários modelos cinéticos que descrevem, através de equações matemáticas, o perfil de adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Os modelos cinéticos mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem (YENER et al., 2006). A equação cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 2) descreve sistemas líquido-sólido, baseado na capacidade adsortiva do sólido (HO, 2006).

$$log(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{K_1}{2,303}.t \qquad \text{Equação 2}$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo, t (min) é o tempo de equilíbrio e K_1 (min^{-1}) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem.

A equação cinética de pseudo-segunda ordem (Equação 3), baseada na adsorção de equilíbrio da fase sólida, determina o desempenho do processo adsortivo em toda a faixa de tempo de contato (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2.{q_e}^2} + \frac{1}{q_e}.t \qquad \text{Equação 3}$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato removido no tempo e K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem.

Um método simples para se determinar uma isoterma de adsorção consiste na adição de uma massa de adsorvente a uma quantidade de volume de diferentes concentrações iniciais conhecidas até que atinjam o equilíbrio. Após o equilíbrio determina-se a concentração final e a capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A determinação das isotermas de adsorção foi realizada em batelada com testes em triplicata, nas condições ótimas de pH e massa de carvão obtidas. Para a condução dos ensaios, foram adicionadas quantidades de carvão em 25 mL de solução de sulfametoxazol com diferentes concentrações iniciais, sendo elas: 0,5; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg L^{-1}. As amostras foram mantidas sob agitação constante a 300 rpm e nas temperaturas de 25, 40 e 45 °C, por um período de 12 h. Posteriormente, as soluções foram filtradas em membranas de Nylon 0,22 µm e determinada a concentração de SMX.

Modelos das isotermas de Frendlich (Equação 4) (MÓDENES et al., 2011), Langmuir (Equação 5) (LANGMUIR, 1918), Temkin (Equação 6) (EL-SADAAWY; ABDELWAHAB, 2014) e Redlich-Peterson (Equação 7) (NASCIMENTO et al., 2014) foram ajustados aos dados experimentais empregando o método de ajuste não linear pelo programa *Origin* 8.0.

$$q_e = K_F . C_e^{\frac{1}{n}}$$ Equação 4

$$q_e = \frac{q_{max}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e}$$ Equação 5

$$q_e = B. ln(K_T C_e)$$ Equação 6

$$q_e = \frac{K_R.C_e}{1+a_R.C_e{}^{\beta}}$$ Equação 7

Onde q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1}, K_L a constante de Langmuir relacionada com as forças de interação em L mg^{-1}, R_L o fator de separação, R^2 é o coeficiente de determinação, K_F a constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção em L mg^{-1}, *n* a constante da isoterma de Freundlich relacionada a intensidade de adsorção, K_R e a_R *as* constantes de Redlich-Peterson em L mg^{-1}, β é o expoente do modelo de Redlich-Peterson, *β* a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios em J.mol^{-1} e K_T a constante de equilíbrio de ligação em L mg^{-1}.

2.6 Termodinâmica de adsorção

O estudo dos parâmetros termodinâmicos, de forma estimada, auxilia na caracterização do processo de adsorção, permitindo determinar se o processo é espontâneo, se é conduzido por contribuições entálpica ou entrópica e a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de fornecer informações quanto à heterogeneidade da superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Para fins de verificação do efeito da temperatura no processo de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado, os parâmetros termodinâmicos: variação da energia livre de Gibbs (*ΔG°*) (Equação 8), variação da entalpia (*ΔH°*) e variação de entropia (*ΔS°*) (Equação 9) foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção para diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C).

$$\Delta G° = -R.T.lnK_d$$ Equação 8

$$ln\,K_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{R.T}$$ Equação 9

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização espectroscópica e pH_{PCZ}

O espectro de absorção do antibiótico SMX com concentração de 5 mg L^{-1} na faixa do ultravioleta visível possui banda máxima de absorção na região de 266 nm (Figura 2a). O ponto de carga zero para o carvão ativado obtido graficamente (Figura 2b) foi pHPCZ= 6,17. O pH_{PCZ} é um índice para determinar se o pH da superfície do adsorvente é positivo

ou negativo em relação à adsorção, sendo determinado quando a superfície apresenta o número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas, ou seja, é o valor no qual a carga superficial do adsorvente é zero.

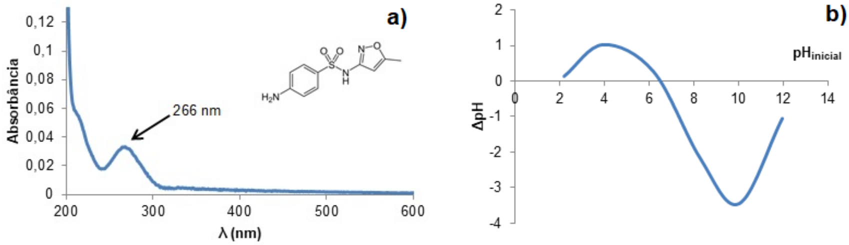


Figura 2. Espectro de absorção UV-VIS da SMX. Concentração de 5 mg L^{-1} pH= 7 a) e pH_{PCZ} b).

Quando o pH da solução se encontra em valores menores que o do pH_{PCZ}, pode-se determinar que a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto que, em valores maiores, as cargas são negativas, favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, para valores de pH abaixo de 6,17 o carvão ativado favorece a adsorção de sulfametoxazol na forma aniônica, e para valores acima, favorece a forma catiônica.

3.2 Otimização da massa e pH de adsorção

O delineamento usando o planejamento fatorial completo 2² indicou que o fator pH influenciou de forma significativa a remoção do fármaco SMX. Visando à otimização das condições experimentais obtidas com o planejamento inicial, utilizou-se o DCCR. Optou-se por deslocar os valores dos fatores iniciais (Tabela 2) com base nas observações feitas anteriormente visando melhorar a remoção e aplicou-se o DCCR 2² (Tabela 2).

Na ANOVA (Tabela 3) referente a análise de regressão do modelo quadrático para o DCCR o $F_{calculado}$ (67,2) foi comparado com o $F_{crítico\ (0,05;\ 5,16)}$ = 2,85. Como o $F_{crítico} < F_{calculado}$ o ajuste foi considerado satisfatório. O estudo da falta de ajuste também confirmou que o modelo quadrático e a interação se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais, pois o valor de $F_{crítico\ (0,05;\ 3,16)}$ = 3,4 foi maior do que o $F_{calculado}$ = 0,3. Tanto a regressão quanto a falta de ajuste foram avaliados no nível de significância de 95%.

Fontes de Variação	*SQ*	*GL*	*MQ*	$F_{cálc.}$	Modelo	R^2
Regressão	6116,7	5	1223,3	67,2	$(\%)R = -63{,}6(\pm 16{,}5) + 18{,}2(\pm 4{,}4) * pH - 1{,}0(\pm 0{,}3) * pH^2 + 5990{,}6(\pm 898{,}6) * Massa - 59010{,}02(\pm 23990{,}8) * Massa^2 - 306{,}5(\pm 101{,}6) * pH * Massa$	95,5
Resíduos	290,9	16	18,2			
Falta de ajuste	48,8	3	6,3	0,3		
Erro puro	242,1	13	18,6			
Total	6406,8	21				

SQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média Quadrática.

Tabela 3. Análise de variância (ANOVA) da regressão e modelo quadrático predito para o efeito do pH e massa de carvão ativado sobre a adsorção do sulfametoxazol

A análise dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis estudadas, bem como as suas interações sobre a remoção do analito, permite verificar a ocorrência de vários efeitos negativos. Foram significativos todos os efeitos individuais e a interação binária pH *versus* massa de carvão. Dentre estes efeitos, apenas a massa linear e o pH linear foram sinérgicos para o aumento do percentual de adsorção do sulfametoxazol, ou seja, seu aumento conduz a melhores resultados. Os demais efeitos apresentaram comportamento antagônico apontando melhores respostas quando reduzidos.

O efeito mais significativo para a adsorção do sulfametoxazol foi a massa de carvão, visto que apresentou coeficiente positivo para o termo linear indicando sinergismo (Tabela 3). No entanto, o termo quadrático para este fator apresentou efeito antagônico sugerindo que a adsorção possui dependência linear com este efeito. Apesar de possuir valor positivo, o termo linear para o pH apresentou baixa relevância quando comparado ao efeito de massa, Quanto maior a massa do carvão ativado, maior a quantidade de sulfametoxazol adsorvido, pois há o aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente .

Com a aplicação do DCCR obteve-se a superfície de resposta e o gráfico de contornos (Figura 3) com base no modelo quadrático para a remoção de SMX. No processo estudado o coeficiente de determinação (R^2) do modelo quadrático explicou 95,5% da variância e a remoção indicada foi de até 80%. Como resposta mais favorável à adsorção do analito em solução aquosa foi indicada pela ferramenta de otimização a massa de 0,023 g de carvão ativado e pH igual a 5,6. Tal condição foi utilizada nos ensaios subsequentes. O percentual de remoção previsto foi de 93,8%.

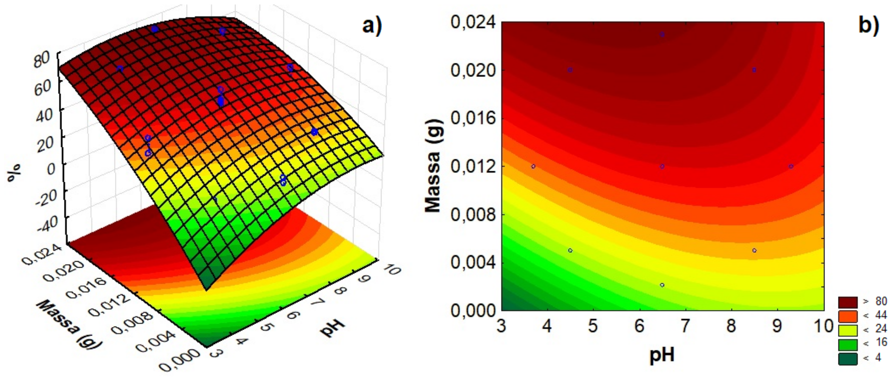


Figura 3. Superfícies de resposta a) e Gráfico de contornos da eficiência de remoção SMX (%) por adsorção em carvão ativo

Apesar das concentrações de fármacos encontradas no meio ambiente serem muito inferiores a 5 mg L^{-1}, é comum o uso de altas concentrações em estudos investigativos exploratórios e preliminares a fim de serem obtidos direcionamentos para posterior investigação, considerando a dinâmica na matriz natural.

Como o pH aplicado na solução foi de 5,6, a superfície do adsorvente carvão ativado apresentará cargas positivas, de acordo com o observado no estudo do pH_{PCZ} (Figura 2b). Entretanto, o analito está na faixa de pK_a de transição da forma aniônica para a neutra (Figura 1b) sugerindo que o mecanismo de adsorção não depende apenas de interações eletrostáticas, mas também das interações de Van der Waals de menor intensidade (fisissorção).

3.3 Cinética e isotermas de adsorção do smx em carvão ativo

Pode-se inferir sobre o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, ocorre quando não há mais aumento de Q_e em função do tempo, ou seja, o adsorvente atinge seu ponto de saturação, alcançando o valor máximo de adsorção (Figura 4a). Para o processo de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado, o tempo de equilíbrio foi de 360 minutos, removendo 4,52 mg g^{-1}, atingindo 92,17% de remoção. Observou-se que há uma maior velocidade de adsorção nos estágios iniciais do processo seguida de uma redução quando próxima ao estado de equilíbrio. Nos primeiros 90 min a remoção chegou a 50%. Este comportamento se dá pela quantidade de sítios vazios no período inicial, sendo esses preenchidos ao longo do processo.

Esses resultados são semelhantes a estudos anteriores e sugerem afinidade do SMX para adsorventes orgânicos. A avaliação da remoção de sulfametoxazol em solução aquosa utilizando carvão ativado de 1 a 3 g L^{-1} em soluções com diferentes concentrações iniciais (1 a 10 mg L^{-1}) por 6h a 25°C, obteve uma remoção superior a 90% (TAMBOSI et al., 2010). Outro estudo de natureza semelhante usando biossorção em casca de arroz em 25

mL da solução a 1,0 mg L^{-1}, com 50 mg de adsorvente em 150 rpm a uma temperatura de 25° reportou 96% de remoção em 20 minutos de contato (TAVARES et al., 2017).

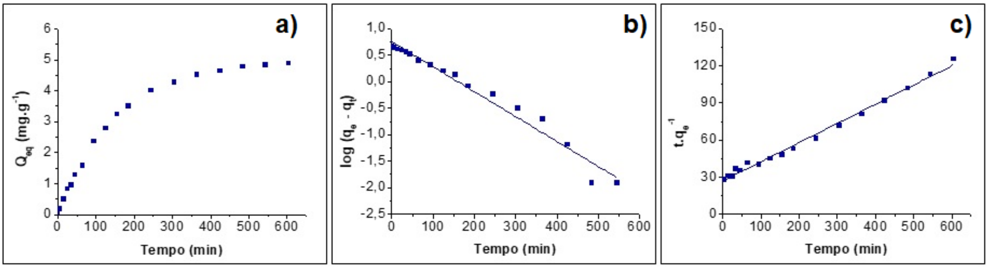


Figura 4. Dados Cinéticos de Adsorção do Fármaco Sulfametoxazol pelo Adsorvente Carvão Ativado (m = 0,46 g; V = 0,5 L; C_0 = 5 mg L^{-1}; T = 30°C; pH 5,6; 300 rpm; 600 min). Remoção no tempo a). Ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem b) e Ajusta do modelo de pseudo-segunda ordem c)

Para investigar os mecanismos da cinética de adsorção, os dados experimentais para determinação do tempo de contato foram ajustados aos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem (Figura 4b), que sugere uma adsorção física, não representa o melhor ajuste para esses dados experimentais e pseudo-segunda ordem (Figura 4c) que sugere quimissorção.

O modelo pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais da cinética de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado, apresentando um coeficiente de determinação de 0,996 (para o modelo de Pseudo-primeira ordem R^2=0,95). Os valores de q_e calculado (5,94 e 5,97 mg $g^{-1)}$ não possuem ampla variação entre os modelos e se aproximam ao q_e experimental, porém o pseudo-segunda ordem se aproxima de modo mais coerente. Esse modelo cinético pressupõe que a natureza da adsorção é química (quimissorção), havendo troca de elétrons entre o sulfametoxazol e o carvão ativado (HO, 2006). Os valores das constantes foram K_1=0,004 min^{-1} para pseudo-primeira ordem e K_2=0,01 g mg^{-1} min^{-1} para pseudo-segunda ordem.

Algumas avaliações cinéticas de adsorção em trabalhos anteriores obtiveram o mesmo modelo de pseudo-segunda ordem como melhor descrição do fenômeno de sorção. Um estudou fármacos em carvão ativado em pó mineral (Norit® 830 GAC), dentre eles o sulfametoxazol, obtendo um R^2 de 0,9992, q_e de 10,76 mg g^{-1}, K_2 de 0,09 g $mg^{-1}.h^{-1}$ a uma temperatura de 25°, em condições experimentais de C_0 10 mg L^{-1}, utilizando uma massa de 3 mg em um tempo de contato de 360 min e pH natural. A cinética do processo de remoção do SMX em casca de arroz em 25 mL da solução a 1,0 mg L^{-1}, com 50 mg de adsorvente em 150 rpm, a um temperatura de 25°, apresentou como resultado um q_e de 0,47 mg g^{-1} , um K_2 de 0,75 g mg^{-1} min^{-1} e um R^2 igual a 1 (TAVARES et al., 2017).

Os dados de equilíbrio obtidos para avaliação das isotermas de adsorção do sulfametoxazol não apresentou uma variação nas temperaturas de 35 e 45°C nas concentrações iniciais de 15 a 35 mg L^{-1}, porém, a 25°C a quantidade de Q_e e a eficiência do processo se apresentaram menores quando comparados às outras temperaturas, indicando que com aumento da temperatura há um aumento da eficiência do processo. Em concentrações maiores, foi possível observar uma maior variação entre todas as temperaturas. Com isso. é possível afirmar que a temperatura exerce influência sobre a eficiência do processo de adsorção, principalmente quando em altas concentrações (Figura 5).

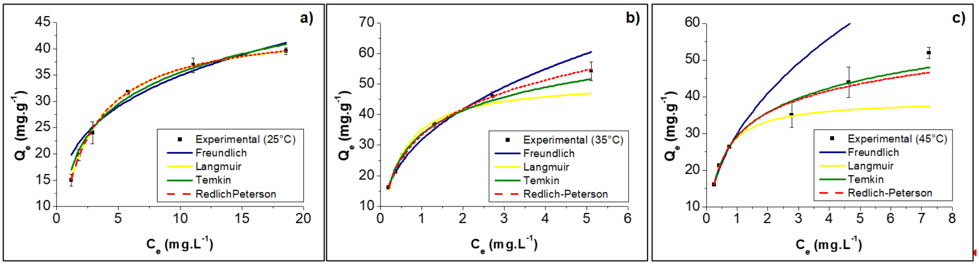


Figura 5. Ajuste das Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado nas Temperaturas de 25°C (a), 35°C (b) e 45°C (c)

As maiores eficiências de remoção ocorreram a 35°C, principalmente em concentrações iniciais, como 15 a 35 mg L^{-1}, com valores entre 98 e 96%, respectivamente, sugerindo um maior potencial de remoção nessas condições. Na temperatura de 45°C, atingiram-se valores próximos de eficiência (98% e 92%), porém a 35°C apresenta-se vantagem, pois é próxima à temperatura ambiente. O processo de adsorção a uma temperatura de 35°C obteve uma maior capacidade adsortiva (Q_e) chegando a 54,23 mg g^{-1}, seguido da temperatura de 45°C, que obteve Q_e de 51,91 mg g^{-1}. Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados experimentais nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson (Figura 5).

Considerando o R^2 para determinar a isoterma que descreve o processo de adsorção, é possível afirmar que os dados de equilíbrios foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir nas temperaturas de 25 e 45°C (Tabela 4). Já para a temperatura de 35°C, o modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou. Esse modelo engloba características dos modelos de Freundlich e Langmuir, sendo o coeficiente β que define qual dos dois é mais bem descrito. Todos os valores de β obtido tendem a 1, demonstrando uma maior relação com o modelo de Langmuir.

Parâmetros	25°C	35°C	45°C
Langmuir			
q_{max} (mg g^{-1})	44,52	51,08	39,29
K_L (L mg^{-1})	0,43	2,18	2,73
R_L	0,05	0,01	0,01
R^2	0,99	0,98	0,99
Freundlich			
K_F (L mg^{-1})	14,56	31,78	29,90
n	2,48	2,53	2,22
R^2	0,98	0,98	0,98
Temkin			
B (J mol^{-1})	8,68	11,00	9,51
K_T (L mg^{-1})	5,99	21,32	21,40
R^2	0,96	0,99	0,99
Redlich-Peterson			
K_R (L mg^{-1})	19,43	192,10	130,75
a_R (L mg^{-1})	0,44	4,77	3,48
β	0,99	0,77	0,87
R^2	0,99	0,99	0,99
Parâmetros termodinâmicos			
ΔG° (kJ mol^{-1})	-28,75	-33,87	-35,57
ΔH° (kJ mol^{-1})	-	0,35	-
ΔS° (kJ mol^{-1} K^{-1})	-	73,48	-

Tabela 4. Parâmetros de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson e parâmetros termodinâmicos para a adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado

O modelo de Langmuir considera que o processo de adsorção ocorre de forma homogênea, em sítios uniformes e com a mesma energia em toda a superfície, ocorrendo em monocamadas de sulfametoxazol adsorvidas, caracterizando as interações ente adsorvato e adsorvente como quimissorção (OLIVEIRA et al., 2002). Em relação aos parâmetros do modelo de Langmuir, pode-se dizer que os valores K_L, que indica a intensidade na interação do adsorvente com o adsorvato, aumentaram com a elevação das temperaturas, indicando um processo de natureza endotérmica. Observa-se que as constantes K_T apresentam um mesmo comportamento (NASCIMENTO et al., 2014).

O valor de q_{max}, que indica a quantidade máxima de sulfametoxazol adsorvido por carvão ativado, obteve uma capacidade máxima a 35°C, confirmando que essa temperatura favorece o processo. Quanto ao fator de separação R_L, para todas as temperaturas foram maiores que zero e menores que um, indicando que nessas condições o processo de adsorção do sulfametoxazol pelo carvão ativado é favorável, ou seja, o adsorvato prefere adsorver na fase sólida à fase liquida, favorecendo a relação do sulfametoxazol com o

carvão ativado.

O parâmetro *n*, do modelo de Freundlich, apresentou-se com valores maiores que 1, indicando um processo favorável à interação do adsorvente pelo adsorvato, mesmo que esse modelo não se ajustando a nenhuma temperatura.

Para compreender o comportamento termodinâmico do processo de adsorção do sulfametoxazol sobre o carvão ativado, foram determinados os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS). Os valores de ΔG°, ΔH° e ΔS° foram estimados a partir do parâmetro (K_L) do modelo da isoterma de Langmuir, convertidos de $L.mg^{-1}$ em $L.mol^{-1}$ (Tabela 4).

Os valores de ΔG° se apresentaram de forma negativa e os valores de ΔS° de forma positiva indicando assim que o processo ocorre espontaneamente em temperaturas mais altas, não havendo necessidade de forças externas, e ainda prova a afinidade entre o sulfametoxazol e o carvão ativado (NASCIMENTO et al., 2014). Outro aspecto é que quanto mais negativos os valores de ΔG° maior a força motriz utilizada para realizar o processo de adsorção, ou seja, mais energeticamente favorável é o processo. Assim, para esta análise, quanto maior a temperatura, menor o valor de ΔG°, indicando uma maior espontaneidade do processo e uma maior força motriz, sendo assim, um aumento da capacidade de adsorção em temperaturas maiores.

Quanto ao ΔS°, seu valor positivo sugere que há um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças em suas estruturas, e o valor positivo de ΔH° confirma que o processo de adsorção do sulfametoxazol é de natureza endotérmica(NASCIMENTO et al., 2014). Considerando o alto valor em módulo apresentado por ΔG°, espera-se que a natureza da adsorção seja química, porém a quimissorção ocorre quando o valor de ΔH° atinge a faixa de -40 $kJ.mol^{-1}$ a -400 $kJ.mol^{-1}$, sendo esses valores maiores que o esperados para fisissorção (ERBIL, 2009).

É possível que o processo de adsorção entre o carvão ativado e o sulfametoxazol tenha sido por interação eletrostática, devido ao alto valor de ΔG°, já que a energia que ocorreu nessa interação, que se compara a de uma troca iônica, foi maior que as que ocorrem em interações físicas clássicas, como a de Van der Waals. Sabe-se que as interações eletrostáticas em compostos orgânicos podem ser muito energéticas ou apresentar valores médios, como os valores obtidos. As moléculas orgânicas apresentam capacidade de estabilizar suas cargas na estrutura química através da eletronegatividade do átomo portador da carga, do efeito de ressonância e pelo efeito indutivo (doando ou retirando elétrons). Com isso pode-se explicar a diminuição energética apresentada nesse estudo. Analisando os valores de pK_a do sulfametoxazol aliado ao valor de pH_{PCZ} obtido pela análise do carvão ativado, é possível perceber que no pH aplicado no estudo a molécula de sulfametoxazol estará na faixa de pK_a de transição da cargas negativas e neutra, enquanto o carvão ativado possui cargas positivas, podendo conduzir a uma interação eletrostática.

4 I CONCLUSÕES

A análise do efeito do pH da solução de sulfametoxazol e da massa de carvão ativado mostrou que os parâmetros individuais causam efeitos positivos, porém, a massa apresenta influência mais significativa no processo de adsorção. A condição otimizada para a adsorção de sulfametoxazol foi de massa igual a 0,023 g de carvão ativado e pH igual a 5,6, prevendo um percentual de remoção de 73,8%. Analisando o efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do fármaco sulfametoxazol pelo carvão ativado, através da cinética de adsorção, obteve-se uma eficiência de 92,17%, removendo 4,53 mg g^{-1} em um tempo de equilíbrio de 360 minutos.

Através dos parâmetros cinéticos de adsorção avaliados, verificou-se que a adsorção do sulfametoxazol pelo carvão ativado segue o comportamento descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o qual pressupõe um processo por quimissorção.

O comportamento das isotermas de adsorção demonstrou que em temperaturas mais altas há um aumento na capacidade de adsorção do sulfametoxazol pelo carvão ativado. Os melhores resultados foram obtidos a 35°C, atingindo valores entre 96 e 98% de remoção.

No estudo dos modelos das isotermas, a equação de Langmuir representou melhor os dados de equilíbrio experimentais, indicando novamente uma adsorção de natureza química, que ocorre em monocamada na superfície dos adsorventes. O parâmetro do modelo de Langmuir $K_{L,}$ que indica a intensidade na interação do adsorvente com o adsorvato prevê um processo de natureza endotérmica.

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram, por meio dos valores negativos de ΔG° associados ao valor positivo de ΔS°, que o processo ocorre de forma espontânea em altas temperaturas e que há afinidade entre o sulfametoxazol e o carvão ativado, além do valor de ΔH° confirmar que o processo de adsorção do sulfametoxazol é de natureza endotérmica. Porém, ao analisar os valores de *pKa* do sulfametoxazol aliado ao valor de pH_{PCZ} obtido pela análise do carvão ativado, no valor de pH aplicado ao estudo, a molécula de sulfametoxazol indica que o processo pode ser conduzir também por interação eletrostática.

Os resultados desta pesquisa demonstraram que o carvão ativado granular possui um bom potencial na remoção do microcontaminante emergente sulfametoxazol por meio da técnica de adsorção em solução aquosa, afirmando a aplicabilidade desse método.

REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319–1330, 2003.

AVISAR, D.; LESTER, Y.; RONEN, D. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4278–4282, 2009.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. xiv–xvi, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Pharmaceutical drugs in the environment. **Quimica Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 14, p. 3933–3940, 2004.

CANELA, M. C.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. São Carlos: Editora Cubo, 2014.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2918–2926, 2004.

ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODOROVIĆ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1–3, p. 1–6, 2007.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, Ö.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T. O.; KOELMANS, A. A.; VAN NOORT, P. C. M. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 18, p. 6881–6895, 2005.

COSTA, I. L.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. Occurrence of antidepressant drugs in the environment - A review. **Revista Virtual de Quimica**, v. 6, n. 5, p. 1408–1431, 2014.

EL-SADAAWY, M.; ABDELWAHAB, O. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 399–408, 2014.

ERBIL, H. Y. **Surface Chemistry: Of Solid and Liquid Interfaces**. Oxford: Blackwell Publishing, 2006.

GAGNÉ, F.; BLAISE, C.; ANDRÉ, C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, n. 3, p. 329–336, 2006.

HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta** v. 69, p. 334-342, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of **Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 701–710, 2000.

KÜMMERER, K.. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, 2009.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. de. Evaluation of removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in drinking water by clarification at bench scale. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783–788, 2014.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, 2011.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. Utilização da Macrófita *Egeria densa* na biosorção do corante reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. Alves; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVARRETE, C. R.; GARCÍA, R. A.; REY, B. F.; ESPÍNOLA, L. A.; VALENZUELA, C. C.; NAVARRETE, G. A. Interactions of xanthines with activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 17, p. 6022–6025, 2006.

NOVELLI, A.; ROSI, E. Pharmacological properties of oral antibiotics for the treatment of uncomplicated urinary tract infections. **Journal of Chemotherapy**, v. 29, n. sup1, p. 10–18, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. l V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2177–2183, 2002.

PEREIRA, P. F.; SILVA, W. P.da; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Fast and simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim using batch injection analysis with amperometric detection and boron-doped diamond electrode. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 663–668, 2015.

RICHARD, J.; BOERGERS, A.; VOM EYSER, C.; BESTER, K.; TUERK, J. Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 217, n. 4–5, p. 506–514, 2014.

RIMOLI, M. F. da S.; NOGUEIRA, R. M.; FERRARINI, S. R.; CASTRO, P. M. de; PIRES, E. M. Preparation and characterization of carbon from the fruit of brazil nut tree activated by physical process. **Revista Árvore**, v. 43, n. 2, p. 1–10, 2019.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO_2 as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995.

SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H.J.; BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. In: **Journal Of Chromatography A**, Anais, p. 199–210, 2001.

SAHOO, K. C.; TAMHANKAR, A. J.; JOHANSSON, E.; LUNDBORG, C. S. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, v. 10, n. 1, p. 629, 2010.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. I T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, n. 1–3, p. 99–113, 2004.

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. de F. P. M. de; SCHRÖDER, H. F. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 411–420, 2010.

TAVARES, L. Q.; SOUSA, P. A. R.; COELHO, L. M.; SIQUEIRA, J. G. M. Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz in natura. In: **Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas**: Editora Blucher, 2017. p. 43–58.

TERNES, T.A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.. Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 392A-399A, 2004.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 17, p. 3855–3863, 2002.

TEUBER, M. Veterinary use and antibiotic resistance. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 5, p. 493–499, 2001.

WISE, R. Antimicrobial resistance: Priorities for action. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 49, n. 4, p. 585–586, 2002.

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255–264, 2006.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FOSFATO POR GOETHITA NATURAL OBTIDA POR PROCESSO DE DISSOLUÇÃO SELETIVA EM COMPARAÇÃO COM GOETHITA NANOPARTÍCULA SINTÉTICA

Data de aceite: 04/01/2021

Marcelo Hidemassa Anami
Universidade Estadual de Londrina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina – Paraná
http://lattes.cnpq.br/3307401491797973

Nathalia Pravatto dos Santos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
http://lattes.cnpq.br/7293573144311921

Gabriella de Moraes Valentim
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
http://lattes.cnpq.br/4286637640654360

Maria Eduarda Aranega Pesenti
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
http://lattes.cnpq.br/5727613613942077

Leonardo Carmezini Marques
Universidade Estadual de Londrina
Instituto Federal do Paraná
Campus Londrina
http://lattes.cnpq.br/7559934174616296

Jefferson Sussumu de Aguiar Hachiya
Universidade Estadual de Londrina
UTFPR-Londrina
Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina
http://lattes.cnpq.br/2703279126438378

RESUMO: O fósforo é um elemento potencialmente prejudicial pelo processo de eutrofização em águas superficiais. Os óxidos de ferro tem elevada afinidade pelo fosfato devido ao elevado Ponto de Carga Zero. Assim, este trabalho teve por objetivos avaliar a adsorção de fosfato por goethita natural obtido por processo de dissolução seletiva em comparação com goethita nanopartícula sintética. A obtenção da goethita natural ocorreu por processos mecânicos e químicos utilizando hidróxido de sódio na concentração de 5 mol.L^{-1}. A síntese de goethita nanoparticula foi baseada na oxidação do sulfato ferroso na presença de bicarbonato de sódio. Para caracterização dos materiais obtidos foram utilizadas técnicas de difração de Raios-X e Fluorescencia de Raios-X por energia dispesiva. Os resultados da análise química por fluorescência de Raios-X mostraram uma pureza do óxido de ferro sintético em 99,077% e do óxido de ferro natural em 65,037% antes da dissolução seletiva e 77,291 após a dissolução seletiva, mostrando que parte do silicio foi removido pela elevada concentração do álcali. A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foi de 5.505,09 mg.g^{-1} e 5.117,076 mg.g^{-1} para goethita sintética e natural respectivamente. Os valores da constante relacionadas à energia de ligação ficaram em 0,02841 mg.L^{-1} e 0,02959 mg.L^{-1} e os valores do coeficiente de determinação ficaram em 0,9743 e 0,96516 para para goethita sintética e natural respectivamente. Os resultados mostraram que os valores de adsorção ficaram próximos tendo a goethita natural grande potencial para utilização em sistemas de tratamento de efluentes pois o custo de obtenção é baixo e o pH de trabalho é próximo da neutralidade.

PALAVRAS-CHAVE: Fósforo, Óxidos de Ferro,

Contaminação Hídrica, Saneamento Rural.

EVALUATION OF PHOSPHATE ADSORPTION BY NATURAL GOETHITE OBTAINED BY A SELECTIVE DISSOLUTION PROCESS IN COMPARISON WITH GOETHITE SYNTHETIC NANOPARTICLE

ABSTRACT: Phosphorus is a potentially harmful element due to the eutrophication process in surface waters. Iron oxides have a high affinity for phosphate due to the high Point of Zero Charge. Therefore, this work aimed to evaluate the phosphate adsorption by natural goethite obtained by selective dissolution process in comparison with goethite nanoparticle synthetic. Natural goethite was obtained by mechanical and chemical processes using sodium hydroxide at a concentration of 5 mol.L^{-1}. The synthesis of nanoparticle goethite was based on the oxidation of ferrous sulfate in the presence of sodium bicarbonate. X-ray diffraction and energy dispersive X-ray fluorescence techniques were used to characterize the materials obtained. The results of chemical analysis by X-ray fluorescence showed 99.077% purity of synthetic iron oxide and 65.037% of natural iron oxide before selective dissolution and 77.291% after selective dissolution, showing that part of the silicon was removed by high concentration of alkali. The maximum phosphorus adsorption capacity (MPAC) was 5,505.09 mg.g^{-1} and 5,117,076 mg.g^{-1} for synthetic and natural goethite, respectively. The constant values related to the binding energy were 0.02841 mg.L^{-1} and 0.02959 mg.L^{-1} and the values of the determination coefficient were 0.9743 and 0.96516 for synthetic and natural goethite respectively. The results showed that the adsorption values were close, having the natural goethite a great potential of use in wastewater treatment systems due to its low cost of obtaining and working pH, close to neutrality.
KEYWORDS: Phosphorus, Iron Oxides, Water Contamination, Rural Sanitation.

INTRODUÇÃO

A necessidade de alimentar uma população urbana crescente, faz com que os métodos de produção agrícola e pecuária se intensifiquem gerando problemas ao meio ambiente pela produção de resíduos sólidos e líquidos em grande proporção que demanda do uso de mecanismos para atenuar esta poluição.

Uma das principais fontes de poluição no meio rural é a produção de dejetos de animais. O despejo de dejetos de animais no solo ou nas águas superficiais, sem tratamento adequado pode ocasionar problemas ambientais como a contaminação de cursos d'água e rios devido à elevada carga orgânica e pela presença de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio.

O fósforo é um importante elemento para produção vegetal, pois é essencial para as plantas, porém quando gerado pela produção pecuária ou pela agroindústria e carreado do solo para as águas superficiais por processos erosivos, pode provocar a eutrofização das águas. O disponibilidade do fósforo no solo varia em função de que pode ser retido facilmente na superfície e subsuperfície dos solos devido a mudanças químicas e adsorção. Sendo o décimo elemento na natureza, não ocorre na forma elementar por ser facilmente oxidado,

e os compostos comumente encontrados no solo são apatitas, sobretudo as fluorapatitas, e apesar de relativamente abundante na litosfera não é exigido em quantidades grandes pelas plantas (MELLO et al., 1987).

Está presente, tipicamente, como íon fosfato em sistemas de tanques sépticos, lixiviado de disposição sanitária no solo e em sistemas de disposição direta no solo de águas residuárias. O fosfato pode se ligar fortemente com minerais de Fe e Al em solos que tendem de ácido para neutro e se ligar com Ca em solos que tendem de neutro para alcalino (CANTER et al. 1987).

Os óxidos de ferro têm se tornado importante, devido os seus mais variados usos e pelo fato que além de ser componente de sistemas naturais, tem sido utilizado nas áreas de engenharia civil, sanitária e química, mais recentemente nas áreas de biologia e ciências médicas (BIGHAM et al. 2002).

Dos óxidos e hidróxidos de ferro existentes na natureza, oito são de importância nos estudo de ciência do solo, geologia e mineralogia: Lepidocrocita (γ-FeOOH), ferrihidrita ($5Fe_2O_3.9H_2O$), goethita (α-FeOOH), akaganeita (β-FeOOH), feroxita (δ'-FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), maghemita (γ-Fe_2O_3) e hematita (α-Fe_2O_3) estes tem ocorrência natural, porém podem ser sintetizadas no laboratório (COSTA e BIGHAM, 2009).

Utilizar as nanopartículas sintéticas de ferro apresentam propriedades interessantes, pois estão na forma pura o que não acontece na natureza, tendo assim importância em estudos de geologia, mineralogia e mais recentemente nas áreas de engenharia ambiental e sanitária (COSTA & BIGHAM, 2009).

Um dos óxidos de ferro mais abundantes na crosta terrestre, a goethita, por ser de característica amorfa, ter um ponto de carga zero elevado e sendo dependente do pH, gera um recobrimento de partículas em seu entorno carregadas negativamente e em função disto a carga característica das partículas do solo é alterada, mudando também as suas propriedades físico-químicas (YONG, 2001). Assim a goethita passa a adsorver cátions apenas em pH acima de 9, valor esse que raramente é alcançado em solos intemperizados do Brasil.

Segundo Orlov (1992), a adsorção é um fenômeno que se refere à acumulação de substâncias na interface sólido-solução e pode ser resultante de interações química ou física de moléculas dispersas na fase líquida com a superfície sólida. Olsen e Watanabe (1957) estudaram a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) em solos.

Segundo Vilar (2010), existem dois pressupostos básicos para que a isoterma represente a adsorção: a primeira é de a adsorção ocorra numa monocamada; e a segunda é que a energia de ligação não vai variar com o montante de elemento adsorvido.

A elevada afinidade que a goethita têm pelo fosfato, em pH abaixo do ponto de carga zero, pode se tornar importante para remoção deste elemento de água residuária, porém os seus efeitos quando em solução, ainda não são bem conhecidos quando relacionados contaminação de águas, além do fato de que posteriormente o fósforo adsorvido pelo óxido

de ferro, pode ser separada por processos físico-químicos.

Este trabalho teve por objetivo determinar a capacidade máxima de adsorção de fósforo por goethita natural obtida por processo de dissolução seletiva em comparação com goethita nanoparticula sintética verificando o seu potencial para utilização em sistemas de tratamento de águas residuárias.

MATERIAIS E METODOS

Obtenção do óxido de ferro natural

As rochas foram coletadas na região Sudoeste do Paraná, estavam em local de fácil acesso próximo de uma estrada rural. Os solos do local são classificados como Latossolos Brunos tendo estas como característica a coloração amarelada em função de o óxido de ferro predominante é a goethita conforme descrito por Sambatti (2004).

As rochas foram quebradas com auxilio de uma marreta, após a separação da porção amarelada, foram moídas em graal para que ficassem com granulometria de TFSA (Terra Fina Seca ao Ar). Após foi separada uma massa de 50g de amostra (TFSA), sendo colocados em frascos de agitação com capacidade de 0,5 L. Em seguida, adicionou-se NaOH 0,02 mol L^{-1} como agente dispersante sendo submetidas à dispersão mecânica utilizando-se dispersor de solos. Separaram-se a fração areia por tamisamento (retido em peneira com malha de 0,053 mm) e a fração argila por sifonamento após sedimentação da fração silte, conforme lei de Stokes. Após a separação da fração argila, foi utilizado um imã permanente de neodímio para separar a fração magnética. A fração argila separada foi floculada com $MgCl_2$ 1,0 mol L^{-1}, sendo o excesso de Mg^{2+} e Cl^- removido por lavagens sucessivas com água deionizada. Em seguida, o material foi congelado e liofilizado (PERROTT, 1977). A dissolução da caulinita e da gibbsita foi realizada na fração argila, utilizando-se NaOH 5 mol L^{-1} a quente (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982).

Síntese de óxido de ferro (goethita)

A metodologia utilizada para a síntese da goethita proposta por Schwertmann e Cornell (2000) foram realizadas em duas bateladas. Foram dissolvidas 19,8 gramas de $FeSO_4.7H_2O$ p.a. com pureza mínima de 99,0% em dois litros de água destilada, porém sem o prévio aborbulhamento por N_2 para remover o oxigênio dissolvido. A solução foi preparada em um becker plástico de dois litros de boca larga, tendo adicionado 220 ml de solução de $NaHCO_3$ 1M. A oxidação completou dentro de 48 horas. Durante este período, a cor da suspensão mudou de um verde azulado para ocre. O pH durante a oxidação foi mantido em torno de 7 devido ao tamponamento do $NaHCO_3$.

Caracterização dos óxidos de ferro

Triplicatas do material, na forma de pó (aproximadamente 1 g), foram colocadas

em porta amostra e analisadas por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva em equipamento Shimadzu EDX-7000.

O resíduo, na forma de pó foi submetido à análise de difração de raios X (DRX) num equipamento equipado com cátodo de Co, filtro de Ni e radiação Kα, operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi de 0,02 º2θ por 0,6 s, numa amplitude de 10 a 70 º2θ para os óxidos de Fe concentrados (EMBRAPA, 1997).

Adsorção de fosforo em óxidos de ferro sintético e natural

A determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de fosforo (CMAP) por óxidos de ferro sintético e natural, foi feita segundo descrito por Villar et al. (2010).

Duplicatas, com 100mg de amostra, serão colocadas em tubos de vidro com tampa que receberão soluções de KCl 0,01M ou $CaCl_2$ 0,01M com pH igual a 6, e quantidades crescentes dos metais pesados (zinco, chumbo, cádmio) (0; 10; 20; 40; 80; 160 $mg.dm^{-3}$ de P) na forma solúvel. Em seguida os tubos serão agitadas horizontalmente em mesa agitadora a 60 oscilações por minuto durante 4 horas e após 24 horas de contato mineral soluções, serão centrifugados por 30 minutos à 4000 rpm e então será realizada a determinação dos íons remanescentes na solução sobrenadante através de método descrito no manual de análise de solos da EMBRAPA, (1997).

As quantidades adsorvidas foram determinadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações equilíbrio das soluções. Os valores das concentrações de equilíbrio e os respectivos valores de elementos adsorvidos foram então submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir, que depois de linearizada, foram utilizadas para estimar o valor da CMAP a partir da declividade da reta e energia de ligação a partir do valor da interseção, conforme descrito por (VILLAR et al. 2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da dissolução seletiva, analisados por difração por Raios-X apresentados na figura 1 mostram que os minerais que estavam presentes na amostra inicial (figura 1) antes da dissolução não aparecem na amostra após a dissolução e antes da lavagem (figura 2) e que após a lavagem ácida sobram somente a goethita e o quartzo (figura 3). A goethita nanopartícula sintética é apresentada na figura 4.

Os resultados dos difratogramas de Raio-X mostrados nas figuras 1, 2, 3 e 4, possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF: 081-0464 para goethita, ICDD-PDF: 029-0041 para gibsita, ICDD-PDF: 027-1402 para silicio, ICDD-PDF: 001-0527 para caulinita, ICDD-PDF: 074-2220 para quartzo e ICDD-PDF: 080-0625 para sodalita (JCPDS, 2003).

Os resultados da análise química por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva é apresentada na tabela 1 e os valores confirmam os resultados obtidos por difração por

Raios-X, onde na segunda coluna não aparece o elemento alumínio, que foi dissolvido e removido do sistema após a dissolução seletiva e lavagens sucessivas.

Para a goethita sintética apresentada na terceira coluna da tabela 1 está de acordo com a qualidade do reagente utilizado que apresentava 99,0% de pureza e que os contaminantes possíveis eram o manganês e zinco, sendo que estes elementos não aparecem nos difratogramas, devido a sensibilidade do método, pois os elementos estão abaixo de 1,5%.

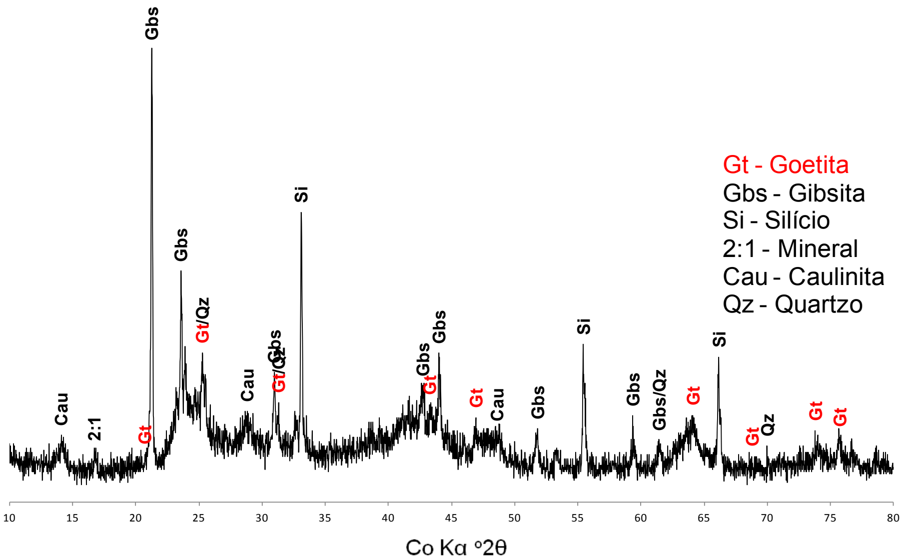


Figura 1 – Difratograma de Raios-X antes da dissolução

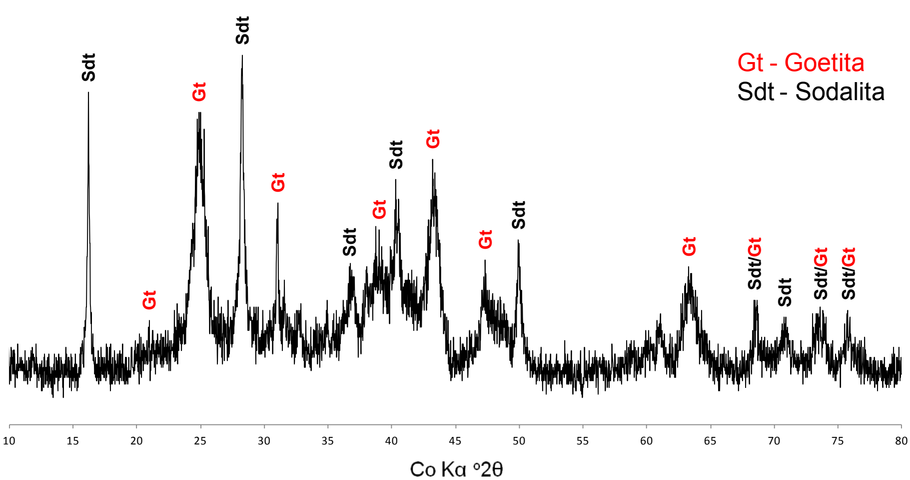


Figura 2 – Difratogramas de Raios-X após a dissolução e antes das lavagens ácidas.

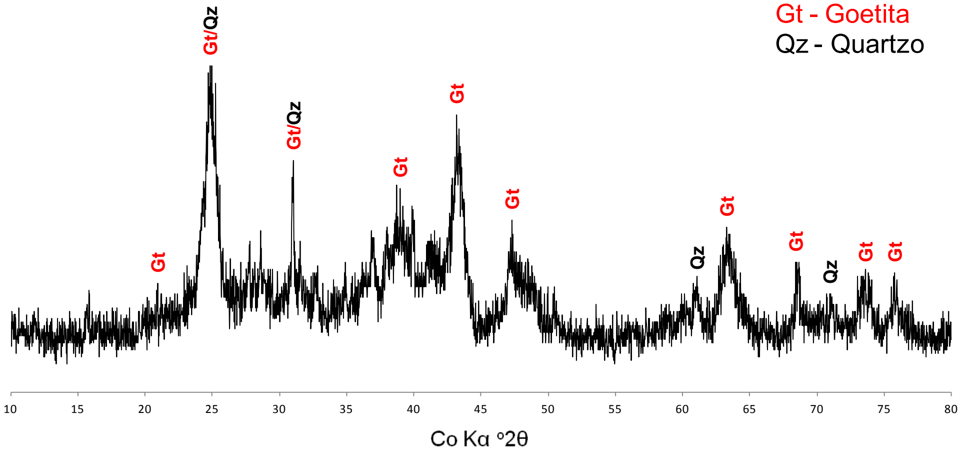


Figura 3 – Difratograma de Raios-X após a dissolução e após as lavagens ácidas.

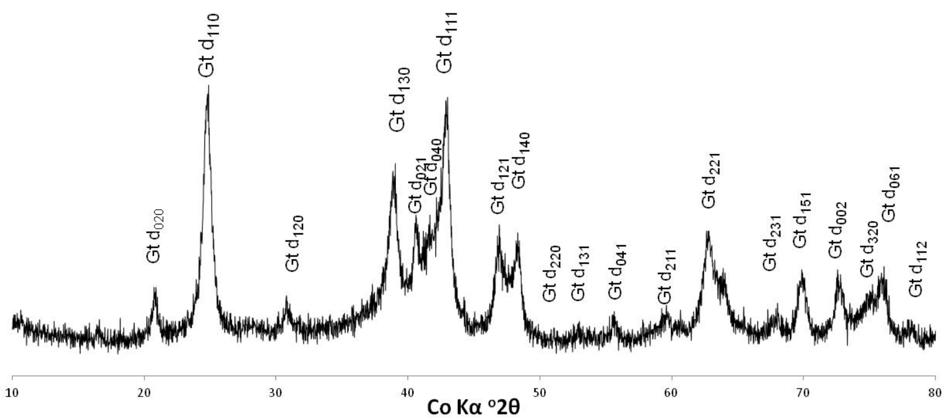


Figura 4 – Difratograma de Raios-X Gothita sintética.

Elemento	Quantidade antes da dissolução	Quantidade após a dissolução	Goethita Sintética
Fe %	65,037	77,291	99,077
Si %	20,54	18,393	0,000
Al %	7,306	0,000	0,000
Ti %	4,104	3,545	0,000
P %	1,224	0,000	0,000
K %	0,752	0,000	0,000
V %	0,243	0,000	0,000
Cu %	0,232	0,151	0,000
Zr %	0,21	0,227	0,000
Ca %	0,164	0,043	0,000

Mn %	0,131	0,175	0,360
Zn %	0,057	0,000	0,303
S %	0,000	0,000	0,216

Tabela 1 – Resultados da análise química por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva.

Na tabela 2 são apresentados os resultados da capacidade máxima de adsorção de fósforo para goethita sintética e goethita natural.

Óxido de Ferro	R^2	CMAP	k
		$\mu g.g^{-1}$	$\mu g.mL^{-1}$
Goethita sintética	0,97433	5.505,09	0,02841
Goethita natural	0,96516	5.117,076	0,02859

k: constante relacionada com a energia de ligação do fosfato no óxido de ferro

CMAP: capacidade máxima de adsorção de fósforo

Tabela 2 – Resultados do ajuste utilizando a isoterma de Langmuir.

Os resultados mostram que as quantidades adsorvidas ficaram próximas e as energias de ligação também. Os coeficientes de ajustes ficaram acima de 90% confirmando a excelente qualidade do ajuste.

A goethita tem elevada capacidade de adsorção de fósforo em função de que as ligações realizados por este composto, tanto sintético como a natural, são de esfera interna e estas ligações são mais estáveis do que as ligações de esfera externa, porque envolve ligações iônicas ou covalentes entre os cátions metálicos e os ligantes (SPOSITO, 2008).

Villar et al., 2010, estudando a capacidade máxima de adsorção de fósforo em Latossolos no Estado do Paraná, constataram a grande quantidade de fósforo adsorvido no solo influenciada pela presença de goethita na fração argila do solo.

A faixa de pH utilizada neste trabalho ficou ao redor de 6,2 o que indica que a predominância de cargas positivas na estrutura dos óxidos de ferro conforme mostrado na figura 5.

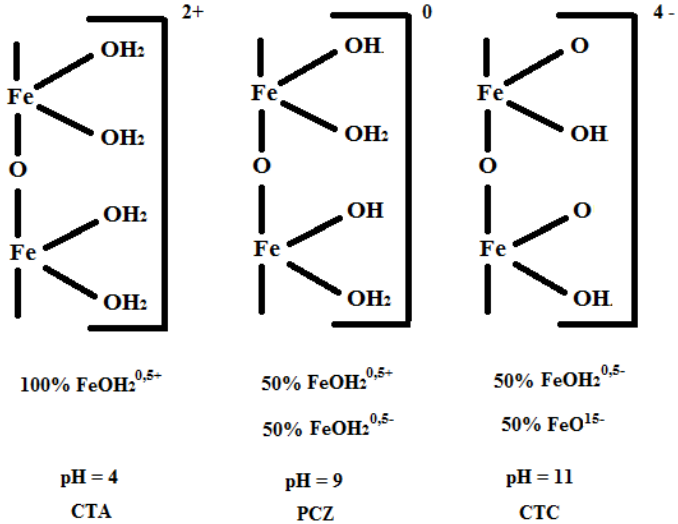


Figura 5 - Variação da carga em função do pH das goethitas.

Fonte: COSTA e BIGHAM (2009).

Assim explicação para a eficiência na adsorção de fosfato por óxidos de ferro diz respeito ao ponto de carga zero (PCZ), definido como o ponto onde cargas positivas e negativas se equilibram abaixo da qual os minerais adsorvem ânions e acima adsorvem cátions (SPOSITO, 2008).

O pH é um dos fatores que influencia fortemente a adsorção do fosfato por óxidos de ferro, assim outras pesquisas são necessárias para determinar em qual pH tem-se a maior eficiência. (COSTA e BIGHAM, 2009).

Motta et al.2002, estudando principais Latossolos brasileiros, constatou uma adsorção que variou de 324 $mg.kg^{-1}$ em Latossolos amarelos a 3000 $mg.kg^{-1}$ em Latossolos Vermelhos e constatou que as maiores adsorções estão relacionados à presença de óxidos de ferro cristalinos como hematita e maghemita e os teores de goethita nestes solos estudados era proporcionalmente pequenos quando comparados aos outros oxidos de ferro.

CONCLUSÕES

Os óxidos de ferro sintético e natural apresentaram elevada capacidade de adsorção de fósforo.

A energia de ligação obtida pelo ajuste da isoterma de Langmuir, demonstrou que tanto a goethita nanopartícula sintética e a goethita natural são equivalentes.

Existe elevado potencial de uso da goethita natural para utilização em sistemas

de tratamento de água residuária para remoção do fósforo, devido ao baixo custo para obtenção.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (*CAPES*), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Instituto Federal do Paraná (IFPR) e Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, ao Laboratório Multiusuário do Campus Londrina, pelo apoio financeiro e na realização das análises. Agradecimento especial ao Prof. PhD. Antonio Carlos Saraiva da Costa e ao COMCAP/UEM, pela realização dos difratogramas de Raios-X essenciais ao projeto.

REFERÊNCIAS

BIGHAM J. M.; FITZPATRICK R. W.; SCHULZE D. G. Iron oxides. In: DIXON J. B.; SCHULZE D. G. (Org.). Soil mineralogy with environmental applications. v. 7. *Soil Science Society of America*, Madison, p. 323–366, 2002.

CANTER, L. W.; KNOX, R. C.; FAIRCHILD, D. M. *Ground water quality protection* . New York: Lewis Publishers Inc., 256 p, 1987.

COSTA. A. C. S.; BIGHAM, J. M. *Óxidos de ferro*. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (eds.) Quimica e mineralogia do solo, parte 1. Viçosa, SBCS, 695p, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 212 p. 1997. (EMBRAPACNPS. Documentos, 1).

JOINT COMMITEE ON POWER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. International Center for Diffraction Data, 2003.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequênce in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. *Geoderma*, v. 29, p.27-39, 1982.

MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. F.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J. C. *Fertilidade do solo*, Piracicaba: Nobel, 1987.

MOTTA, P. E. F., CURI, N., SIQUEIRA, J. O., VAN RAIJ, B., FURTINI NETO, A. E. & LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. Revista *Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.349-359, 2002

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Journal*, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.

ORLOV, D. S. *Soil chemistry*. Brookfield, VT:AA Balkema Publishers, 1992, 390p.

PERROTT, K.W. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. *Clays and Clay Minerals*, v.25, p.417-421, 1977.

SAMBATTI, J. A. *Mineralogia e adsorção de fósforo da fração argila de latossolos provenientes do intemperismo de rochas vulcânicas do terceiro planalto paranaense*, 2004. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual de Maringá, 2004.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. *Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization*. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 2000, 188p

SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils.* New York: Oxford University, 2008. 344 p.

VILAR, C.C.; COSTA, ACS, HOEPERS, A., SOUZA JUNIOR, I.G. DE. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso),* v.34, p.1059 - 1068, 2010.

YONG, R.N. *Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation*. CRC Press LLC. 2001. p.42.

CAPÍTULO 6

AVALIAÇÃO DA PRÁTICA DE REÚSO COM EFLUENTE DE LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

Data de aceite: 04/01/2021

Marcel Chacon de Souza
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPgES/UFRN)
Coordenador de Saneamento da Agência Reguladora de Serviços Públicos do Rio Grande do Norte (ARSEP)
Natal - RN
http://lattes.cnpq.br/4432370622356049

Andre Luis Calado Araújo
University of Leeds
Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte
http://lattes.cnpq.br/7133712883742750

Juliana Delgado Tinôco Araújo
Universidade de São Paulo (USP)
Professora do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte
http://lattes.cnpq.br/7207262766245334

RESUMO: O semiárido brasileiro é uma região que abrange 88% dos municípios do estado do Rio Grande do Norte, essa região é marcada por longos períodos de estiagem e chuvas irregulares, convivendo constantemente com o stress hídrico. Uma das alternativas para minimizar os efeitos da falta de chuvas é a utilização do esgoto doméstico tratado na irrigação agrícola, produzindo alimento para os animais e para a população em geral. Mas para isso é importante conhecer as características do esgoto tratado (efluente). Com base nessa necessidade foi formulado um plano de monitoramento de quatro estações de tratamento de esgoto (ETE) no estado do Rio Grande do Norte, sendo três delas localizadas em cidades instaladas na região semiárida (Caiçara do Rio do Vento, Parelhas e Santana do Seridó) e uma instalada em uma região de transição entre o a região tropical e semiárida (Pedro Velho), todas com o reator principal sendo uma lagoa facultativa. O plano de monitoramento ocorreu ao longo com 12 meses. Foram realizadas análises laboratoriais para quantificar a demanda bioquímica de oxigênio - DBO, demanda química de oxigênio - DQO, sólidos suspensos, condutividade elétrica, pH, nitrogênio amoniacal total, fósforo total, sódio, cálcio, magnésio e coliformes termotolerantes. As visitas em campo subsidiam além das coletas das amostras dados operacionais do reúso do esgoto tratado, momento em que se buscava entender a forma de utilização desse efluente. Durante as campanhas também foram coletadas imagens aéreas de alta definição dos sistemas com um drone possibilitando entender a área de reúso como um todo. Foram pesquisados na literatura e em leis nacionais e internacionais, parâmetros que subsidiassem o reúso do efluente com segurança ambiental e sanitária. Foi concluído que os sistemas estudados não apresentam efluentes adequados ao reúso agrícola.

PALAVRAS-CHAVE: Reúso agrícola, Esgoto tratado, Semiárido, Lagoas de estabilização.

ABSTRACT: The Brazilian semiarid is a region that covers 88% of the municipalities in the state

of Rio Grande do Norte, this region is marked by long periods of drought and irregular rains, constantly living with water stress. One of the alternatives to minimize the effects of lack of rain is the use of domestic sewage treated for agricultural irrigation, producing food for animals and the population in general. But for this it is important to know the characteristics of the treated sewage. Based on this need, a monitoring plan for four sewage treatment plants in the state of Rio Grande do Norte was formulated, three of which are located in cities located in the semiarid region (Caiçara do Rio do Vento, Parelhas and Santana do Seridó) and one installed in a transition region between the tropical and semi-arid regions (Pedro Velho), all with the main reactor being an optional lagoon. The monitoring plan took place over 12 months. Laboratory analyzes were performed to quantify the biochemical oxygen demand - BOD, chemical oxygen demand - COD, suspended solids, electrical conductivity, pH, total ammoniac nitrogen, total phosphorus, sodium, calcium, magnesium and thermotolerant coliforms. The field visits subsidize, in addition to the sample collections, operational data on the reuse of the treated sewage, at which time it was sought to understand how to use this effluent. During the campaigns, high-definition aerial images of the systems were also collected with a drone, making it possible to understand the reuse area as a whole. Parameters that supported the reuse of the effluent with environmental and sanitary security were researched in the literature and in national and international laws. It was concluded that the studied systems do not present effluents suitable for agricultural reuse.
KEYWORDS: Agricultural reuse, treated sewage, semiarid, stabilization ponds.

INTRODUÇÃO

Por ser um país continental, o Brasil tem diversas regiões que enfrentam dificuldades de suprir as necessidades de água, até mesmo para abastecimento público, tornando-se um fator limitante ao seu desenvolvimento econômico. Além disso, a pouca atenção dada ao tratamento de água residuárias tem resultado no lançamento de águas servidas não tratadas em corpos receptores, levando ao comprometimento da qualidade dos mananciais e tornado inviável o aproveitamento desses cursos d'água para o abastecimento público e mesmo para usos menos nobres. Esse panorama é mais visível nas proximidades dos grandes e médios centros urbanos, que gradativamente vêm substituindo suas fontes de águas mais próximas por mananciais mais distantes, a custos de tratamento e adução cada vez maiores ou mesmo por mananciais subterrâneos que, embora com melhor qualidade de água, nem sempre conseguem suprir as demandas (PINTO, FORESTI & MARQUES JÚNIOR, 2006). Uma das regiões brasileiras que mais sofre com a escassez hídrica é o semiárido.

O semiárido brasileiro é uma região que ocupa 11,5% do território brasileiro, abrange um total de 1.262 municípios e abriga 11,8% da população do país. Segundo estimativa do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, mais de 23,8 milhões de pessoas vivem nesta Região (IBGE, 2014).

Tanto a ausência e/ou escassez das chuvas, quanto a sua alta variabilidade espacial e temporal são responsáveis pela ocorrência das secas, um fenômeno natural e cíclico nas

regiões semiáridas.

Souza et al. (2016) afirmam que reutilização de águas residuárias é uma alternativa diante dos impactos sobre a produção agrícola e distribuição de alimentos nas regiões semiáridas.

Andrade Neto (2011) mostra que o reúso controlado de água reduz a necessidade de retirada das águas de mananciais, promovendo o uso dessas águas para usos mais restritivos. Uma quantidade menor de efluente final minimiza a poluição ambiental, que é uma das grandes responsáveis pela escassez de água, pela degradação da qualidade. O reúso da água apresenta justificativas econômicas e sociais, pois os custos ligados ao manejo dos efluentes são geralmente elevados.

Em muitos países da região do Mediterrâneo, caracterizados por frequentes períodos de seca, a produção agrícola ocorre com déficit de água ou em condições que causam o esgotamento dos recursos hídricos existentes. Nestas áreas, a reutilização de águas residuárias recuperadas para irrigação de culturas é uma alternativa que contribui para mitigar ou diminuir a escassez hídrica, apoiar o setor agrícola e proteger as águas subterrâneas (LIBUTTI, 2018).

Bastos e Bevilacqua (2006) sugerem que o reúso controlado garante a segurança sanitária, a sustentabilidade ambiental e a produção agrícola. Durante a discussão dos critérios de qualidade da água para reúso, devem ser considerados os diversos parâmetros físicos, químicos, e biológicos de interesse para as distintas modalidades de reúso urbano, industrial, agrícola e para produção animal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como áreas de estudo foram selecionadas quatro ETE no estado do Rio Grande do Norte, Brasil, localizadas nos municípios de Caiçara do Rio do Vento, Parelhas, Pedro Velho e Santana do Seridó. As áreas estudadas estão inseridas na região semiárida e ressalta-se que o município de Pedro Velho está situado em uma área de transição entre a região tropical e a região semiárida (Figura 1).

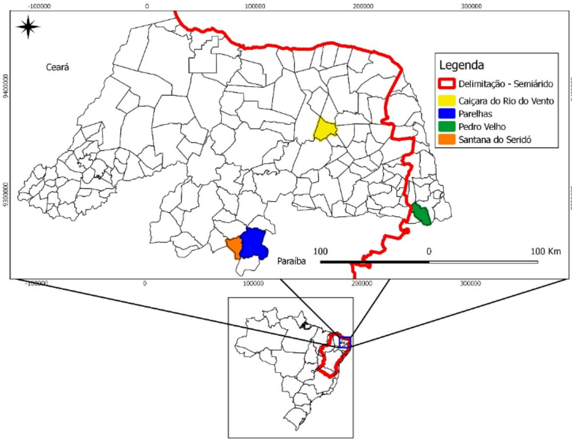


Figura 1 - Mapa do estado do RN, com delimitação da região semiárida e dos municípios de Caiçara do Rio do Vento, Parelhas, Pedro Velho e Santana do Seridó.

Fonte: Autor (2018)

Os sistemas de tratamento foram escolhidos por suas semelhanças na utilização da lagoa facultativa como reator principal do sistema e pelo histórico de reúso não controlado dos efluentes dessas ETE. O sistema de tratamento da cidade de Parelhas é composto por uma lagoa facultativa, os demais sistemas contam com uma lagoa facultativa seguidas de duas lagoas de maturação em serie, como visto na Figura 2.



Figura 2 – Imagens aéreas das estações de tratamento monitoradas, A) Parelhas, B) Santana do Seridó, C) Caiçara do Rio do Vento, D) Pedro Velho.

Fonte: Autor (2018)

O plano de monitoramento conta com um total de 12 campanhas, por ETE, uma a cada mês iniciando em julho de 2017 e finalizando em junho de 2018. Em cada estação foi monitorada, a saída do sistema, caracterizando o esgoto tratado.

As coletas foram realizadas pela manha, no intervalo entre 8:00h e 12:00h. Com o intuito de otimizar as coletas havia duas equipes, uma responsável por coletar as amostras das ETE de Caiçara do Rio do Vento e Pedro Velho, e a segunda responsável por coletar as amostras em Santana do Seridó e Parelhas.

Os parâmetros quantificados em cada uma das amostras são: condutividade elétrica, pH, sólidos suspensos totais, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal total, fósforo total, sódio, cálcio, magnésio e coliformes termotolerantes, seguindo como referência para os métodos de análise APHA et al. (2012).

A Razão de Adsorção de Sódio (RAS) foi quantificada conforme a equação (1):

$$\mathbf{RAS = Na^{+} \div (((Ca^{2+} + Mg^{2+}) \div 2)^{\wedge}(0,5))} \quad \text{equação (1)}$$

Com os resultados das análises foram elaborados resumos estatísticos apresentando a média, desvio padrão, mínimo e máximo, para cada parâmetro analisado. Confeccionou-se gráficos tipo “Box Plot” e durante a sua confecção extraiu-se os valores atípicos, calculando o limite superior pela equação (2) e o limite inferior utilizando a equação (3), onde Q1 é o valor do primeiro quartil e Q3 o valor do terceiro quartil.

$$\mathbf{Lim.Sup = Q3 + (Q3 - Q1) * 1,5} \quad \text{equação (2)}$$

$$\mathbf{Lim.Inf = Q1 - (Q3 - Q1) * 1,5} \quad \text{equação (3)}$$

Neste trabalho foi utilizado um drone, modelo Phanton IV, para obtenção de imagens aéreas, melhorando a percepção da área de estudo, visualizando a área de influência do reúso.

Com a ajuda de imagens de satélite obtidas no Google Earth, criou-se imagens georreferenciadas que auxiliaram a melhorar o entendimento da influência do reúso nas regiões estudadas. Por meio dessas imagens e com o auxílio softwares, calculou-se as áreas de irrigação de cada cultura.

Com base em visitas de campo caracterizou-se cada um dos sistemas de tratamento de esgoto, buscando dados na literatura, empíricos e junto ao operador do sistema.

As estratégias de reúso encontrados em cada uma das estações de tratamento foram descritas de forma a entender a funcionalidade e a operacionalidade, caracterizando a forma de reúso dos esgotos tratados.

Com os dados das amostras, a caracterização dos sistemas de tratamento e de reúso, promoveu-se discussões considerando as legislações nacionais e internacionais.

RESULTADOS

Foi identificado reúso na forma direta no com o efluente em todas as áreas monitoradas e apenas no município de Caiçara do Rio do Vento não foi identificado o reúso

de forma indireta.

No município de Caiçara do Rio do Vento o efluente é reutilizado na irrigação de capim elefante e palma. A área de irrigação é dividida entre famílias dessa forma a irrigação ocorre de forma setorizada, mas sem controle da vazão de irrigação, consumindo todo o efluente gerado pela ETE.

A irrigação com efluente tratado no município de Parelhas ocorre nas margens do Rio Seridó sem o controle da vazão de irrigação e com o direcionamento feito por meio de sulcos. O efluente excedente segue no Rio Seridó é reutilizado de forma indireta pela população local.

O sistema de reúso do esgoto tratado no município de Pedro Velho ocorre de forma sazonal, dependendo do ciclo de chuvas da região, na irrigação de milho, feijão e jerimum. A irrigação nas áreas de plantio segue com a captação do efluente diretamente na segunda lagoa de maturação ou no ponto de lançamento do no Rio Curimataú, ambas sem o controle da vazão. A irrigação ocorre em dois momentos, uma antes do plantio, onde o solo é encharcado proporcionando a água necessária para que a plantação brote e o segundo momento duas semanas após o surgimento das primeiras plantas, onde mais uma vez o solo é encharcado. O efluente excedente corre no Rio Curimataú e promove formas de reúso indireto.

Em Santana do Seridó o efluente da ETE passa por um sistema de pós-tratamento por filtração, para a irrigação controlada de palma forrageira, o esgoto tratado excedente é direcionado para o leito do Rio Santana.

Após as análises e com o tratamento estatístico foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 1.

PARÂMETROS	ETE Caiçara		ETE Parelhas		ETE Pedro Velho		ETE Santana do Seridó	
	MÉDIA	±DV	MÉDIA	±DV	MÉDIA	±DV	MÉDIA	±DV
CE (μS/cm)	1669	215	2916	385	2861	476	761	112
pH	7,32	0,32	7,42	0,02	7,61	0,26	6,95	0,31
SST (mg/L)	160	73	93	22	84	47	56	19
DBO (mg/L)	159	92	120	19	66	25	75	42
DQO (mg/L)	493	142	357	17	267	50	214	71
NAT (mg/L)	37,2	8,3	59,6	13	26,8	3,5	21	5,9
PT (mg/L)	12,6	2,4	10	0,9	11,4	3,5	4	2,1
CT (NMP/100 ml) *	$7{,}90\times10^4$		$1{,}60\times10^7$		$2{,}00\times10^5$		$1{,}70\times10^5$	
Na (mg/L)	184	45,9	302	124,8	333,8	145,9	70,6	21,4
Ca (mg/L)	32,1	5,9	38,1	13,9	78,3	28,9	21,4	2,1
Mg (mg/L)	29,5	14,5	68,5	27,1	77,2	30,9	18,5	8,6
RAS	5,8	1,3	6,7	2,6	6,3	2,6	2,7	0,4

CE = Condutividade Elétrica, SST = Sólidos Suspensos Totais, NAT = Nitrogênio Amoniacal Total, PT = Fósforo Total, CT = Coliformes Termotolerantes, Na = Sódio, Ca = Cálcio, Mg = Magnésio e RAS = Relação de Adsorção de Sódio. *Mediana.

Tabela 1 – Concentrações médias e desvios padrões obtidos nos efluentes tratados.

Fonte: Autor (2018)

DISCUSSÃO

Com a caracterização dos efluentes dos sistemas monitorados observamos que as concentrações dos parâmetros analisados não estão condizentes com os parâmetros encontrados na literatura, consequentemente provocando riscos ao meio ambiente e a saúde da população local.

A remoção de matéria orgânica apresenta valores condizentes com a configuração dos sistemas de tratamento, mas não atingindo os valores recomendados para reúso.

As condutividades elétricas média dos esgotos tratados apresentam um risco de salinização de alto a muito alto e o RAS médio dos efluentes mostram um risco de sodificação do solo de médio a alto. Contudo mesmo com o uso contínuo do efluente na irrigação de culturas de capim de diferentes espécies, nas cidades de Caiçara do Rio do Vento, Parelhas e Santana do Seridó, a produtividade se manteve constante e o solo não se tornou impermeável.

O risco de contaminação por microrganismos é uma realidade já que a média da concentração de coliformes termotolerantes está igual ou superior a 7,90x104 (NMP/100ml), tornando o risco de contaminação elevado, superior aos valores sugeridos por Bastos e Bevilacqua (2006), para o reúso irrestrito.

A remoção de nutrientes não é muito eficiente, como era esperado visto à configuração dos sistemas, mas o baixo pH nas lagoas de maturação contribui ainda mais para a baixa eficiência.

Ainda é importante relembrar que as características e condições do reúso podem influenciar na qualidade final do efluente, dessa forma avaliar as características do esgoto tratado é importantíssimo para indicar a aplicabilidade de maior segurança e melhor custo benefício.

CONCLUSÕES

Tomando como referência as melhores médias obtidas por ETE, dos parâmetros analisados obteve-se: DBO média ≥ 66mg/L, DQO média ≥ 240 mg/L, coliformes termotolerantes médio ≥ 1,01x106 NMP/100ml, sólidos suspensos totais médio ≥ 61 mg/L, nitrogênio médio ≥ 21,0 mg/L e condutibilidade elétrica ≥ 766μS/cm. Não apresentado efluente adequado ao reúso agrícola, com base nas legislações nacionais e internacionais.

O reúso do esgoto tratado é utilizado nas cidades de Caiçara do Rio do Vento, Parelhas e Santana do Seridó por falta de alternativa hídrica para a subsistência das populações agrícolas. Os sistemas de irrigação dessas cidades são criados pelos próprios usuários gerando risco a saúde e ao meio ambiente ou assessorado por instituições de pesquisa e ensino, possibilitando a minimização dos impactos adversos do reúso.

O sistema de reúso aplicado no município de Pedro Velho foi desenvolvido localmente oferecendo risco de contaminação microbiológica ao operador, pelo contato

direto com o efluente, mas apresenta boa prática de manejo na irrigação, minimizando o risco de contaminação do solo e a potencialidade de contaminação dos frutos.

Os efluentes classificados com risco para a salinização do solo de alto a muito alto são utilizados na irrigação de culturas agrícolas por vários anos consecutivos nos municípios Caiçara do Rio do Vento e Parelhas, não apresentando prejuízos perceptíveis para a produtividade das culturas de capins irrigadas.

REFERÊNCIAS

1. ANDRADE NETO, C.O. O que vamos fazer com os esgotos tratados. Artigo, Infraestrutura Urbana, São Paulo, v. 2011, n. 9, p.80-80, nov. 2011. Mensal. Disponível em: <http://infraestruturaurbana.pini.com.br/solucoes-tecnicas/9/o-que-vamos-fazer-com-os-esgotos-tratados-especialista-241105-1.aspx>.

2. APHA et al. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22 nd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Federation. Washington, DC.,USA, 2012.

3. BASTOS, R.K.X., BEVILACQUA, P.D. Cap. 2 - Normas e Critérios de Qualidade para Reúso de Água. In: SANTOS, Maria de Lourdes Florêncio dos et al. Tratamento e Utilização de Esgotos Sanitários. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 17-61.

4. BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/home.php>.

5. LIBUTTI, A., et al. Agro-industrial wastewater reuse for irrigation of a vegetable crop succession under Mediterranean conditions. Agricultural Water Management, v. 196, p. 1-14, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377417303347>.

6. PINTO, M.A.T., FORESTI, E.; MARQUES JÚNIOR, J. Cap 10 - Reúso das Águas Residuárias. Uma Análise Crítica. In: SANTOS, Maria de Lourdes Florêncio dos et al. Tratamento e Utilização de Esgotos Sanitários. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 394-403.

7. SOUZA, N.G.M., et al. Tecnologias sociais voltadas para o desenvolvimento do semiárido brasileiro. Revista Biofarm, Volume 12, Número 03, 2016. Disponível em: <http://revista.uepb.edu.br/index.php/biofarm/article/view/3214>.

CAPÍTULO 7

USO DE FLOCOS DE PEAD RECICLÁVEL (POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE) COMO MEIO SUPORTE EM REATOR MBBR TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

Bruno de Oliveira Freitas
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UTFPR
Londrina – Pr
http://lattes.cnpq.br/7748960540695949

Maria Teresa Hoffmann
Escola de Engenharia de São Carlos
(EESC/USP)
São Carlos-SP
http://lattes.cnpq.br/9154933511245529

Luiz Antônio Daniel
Escola de Engenharia de São Carlos
(EESC/USP)
São Carlos-SP
http://lattes.cnpq.br/1620570536303906

RESUMO: Dentre as soluções existentes para o tratamento de esgoto sanitário, o Moving Bed Biofilme Reator (MBBR) está sendo cada vez mais utilizado no Brasil. Esta tecnologia utiliza meio suporte fabricado de PEAD ou PP, porém este meio suporte ainda possui custo muito elevado. O uso de um meio suporte de fácil aquisição e de baixo custo pode ser uma alternativa promissora para ajudar a difundir a tecnologia do MBBR. Sendo assim, o presente trabalho visou avaliar o uso de flocos de PEAD reciclável como meio suporte em um reator MBBR para tratamento de esgoto sanitário em escala de bancada. A partir dos resultados obtidos neste estudo foi possível demonstrar que o meio suporte teve desempenho satisfatório em termos de remoção de matéria orgânica de 78% (monitorado por meio da demanda química de oxigênio). Esta pesquisa teve como principal contribuição o bom desempenho do meio suporte constituído de flocos de PEAD reciclável, o que necessita de menos processamento para aplicação em reatores MBBR comparado aos meios suporte comerciais.

PALAVRAS-CHAVE: Meio suporte alternativo, Plástico reciclável, Bancada, Área superficial elevada, Biofilme em leito móvel.

HDPE FLAKES AS CARRIERS ON MBBR FOR DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT

ABSTRACT: The Moving Bed Biofilme Reactor (MBBR) is being increasingly used in Brazil. This technology uses carriers made of HDPE or PP, however these carriers still has a very high cost. Low cost carriers can be an alternative to spread the MBBR technology. Therefore, the present work aimed to evaluate the use of recyclable HDPE flakes as carriers in an MBBR reactor for domestic wastewater treatment. From the results obtained, it was possible to demonstrate that the carriers had a satisfactory organic matter removal performance (78%). This research had as main contribution the good performance of the carriers by recyclable HDPE flakes, which needs less processing for application in MBBR in comparison with commercial carriers.

KEYWORDS: Alternative carriers, Recycling plastic, Bench scale, Total surface area, Biofilm.

1 I INTRODUÇÃO

Atualmente várias tecnologias são disponíveis para efetuar o tratamento de esgoto sanitário. As opções são combinações dos sistemas de gradeamento, peneiramento, decantação, processos biológicos, oxidação, desinfecção, dentre outras operações físicas e processos físico-químicos. Destacando o tratamento biológico de esgoto sanitário, o processo aeróbio é aplicado há vários anos e teve muitas contribuições desde os estudos pioneiros de Arden e Lockett em 1914, e ainda tem o processo de lodo ativado como o maior representante que, dependendo da configuração, possibilita a remoção de matéria orgânica e nutrientes.

Os reatores com biofilme representantes do processo aeróbio vêm sendo aplicados com sucesso no tratamento de esgoto: os filtros biológicos percoladores, filtro biológico aerado submerso – FBAS, biofiltro aerado submerso e Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR. Este último tem ganhado espaço no tratamento de esgoto por causa dos estudos que demonstraram entre outros resultados: aumento da capacidade de tratamento em estações modificadas para MBBR, partida acelerada (Mao et al., 2017), remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio (Zinatizadeh e Ghaytooli, 2015), desnitrificação autotrófica (FENG SU et al., 2016) entre outros bons resultados.

O material suporte para o MBBR são peças de plástico confeccionadas de PEAD ou PP (polipropileno) (Figura 1). Este tipo de meio suporte é comercializado por diversas empresas e o requisito principal é que a densidade seja próxima à da água, porém menor, elevada área superficial (entre 500 e 1200 $m^2.m^{-3}$), vida útil acima de 10 anos e índice de vazios elevado.

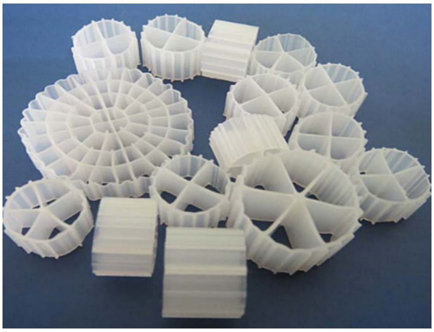


Figura 1 – Meio suportes plásticos para reator IFAS e MBBR.

Os meios suporte comerciais possuem custo muito elevado, a partir de R$ 3.700,00.m^{-3} (entre os orçamentos realizados), então buscou-se avaliar um meio suporte alternativo com a expectativa de que o meio suporte confeccionado resultasse em remoção de matéria orgânica semelhante aos produtos comerciais. Neste sentido, o objetivo geral

deste trabalho foi avaliar um meio suporte alternativo, confeccionado de PEAD reciclável, para utilização em reatores MBBR tratando esgoto sanitário.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reator em escala de bancada

O reator MBBR aeróbio de fluxo contínuo permite avaliar condições diferentes de operação para reatores de lodos ativados e suas variações (IFAS e MBBR). O sistema foi construído em acrílico constando de tanque de aeração de aproximadamente 7,5 L de volume útil e decantador, sistema de aeração e bomba dosadora de esgoto sanitário bruto (Figura 2). A recirculação do licor misto não foi necessária, visto que o sistema trabalhou como um reator MBBR (GONG et al. 2012).



Figura 2 – Sistema de bancada com reatores MBBR aeróbio: 1-Reator MBBR com flocos de PEAD como meio suporte, 2- Compressor para aeração e mistura na zona de reação e 3-Bomba dosadora.

A partida do reator ocorreu sem a introdução de inóculo, o que teve o intuito de avaliar o potencial do meio suporte na formação do biofilme a partir dos microrganismos presentes no esgoto a ser tratado. O esgoto sanitário utilizado para alimentar o reator foi coletado de uma elevatória dentro do campus universitário por onde passa o esgoto da cidade. Na Figura 3 pode-se observar alguns detalhes do reator MBBR.

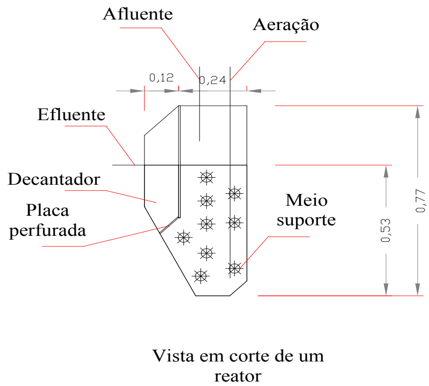


Figura 3 – Corte transversal do reator aeróbio de bancada.

A alimentação do reator foi feita por bomba dosadora com diafragma a uma vazão de 3,75 L.h^{-1}, proporcionando um TDH de 2 h. A aeração foi feita com compressores de aquário e a vazão de ar foi controlada por rotâmetro com a intenção de mantar a concentração de oxigênio dissolvido acima de 3 mg.L^{-1}. O volume de meio suporte adicionado ao reator foi de 3,5 L, ocupando 50% do volume útil da zona de reação, permitindo o movimento livre dos flocos durante a aeração/agitação. O descarte do lodo de excesso foi feito uma vez por semana usando um sifão, por onde eram retirados 1000 mL de lodo do decantador. As variáveis monitoradas no afluente e no efluente foram: COT (carbono orgânico dissolvido filtrado em membrana de 0,45μm), DQO (bruta e filtrada em membrana de 0,45μm). No licor misto foram monitorados os ST e STV. Para as análises físico-químicas seguiram-se as metodologias apresentadas no Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater, APHA (2012).

2.2 Meio suporte usado no reator de bancada

Para o material suporte foram utilizados flocos retangulares de plástico confeccionadas de PEAD (material reciclável), e dimensões da largura e comprimento variando entre 0,5 a 2,0 cm (Figura 3), com os seguintes dados: área superficial 1000 m^2.m^{-3} e índice de vazios 60%. Vale ressaltar que o meio suporte de flocos não apresenta área protegida para crescimento do biofilme como os produtos comerciais.

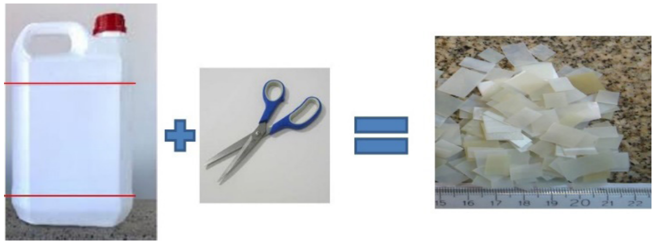


Figura 5 – Meio suporte, flocos de plástico PEAD que foram utilizados no reator MBBR.

3 I RESULTADOS

3.1 Remoção da matéria orgânica

Os resultados obtidos durante o monitoramento do sistema em escala de bancada são referentes a 88 dias corridos, considerando os principais resultados. A primeira análise foi realizada depois de duas semanas da partida. O reator com flocos de PEAD apresentou desempenho na redução da DQO sempre próximo a 80%. Este desempenho elevado em poucos dias de funcionamento é típico de sistemas aeróbios, sendo uma vantagem do processo. Os dados do monitoramento podem ser verificados na Figura 6 e na Figura 7.

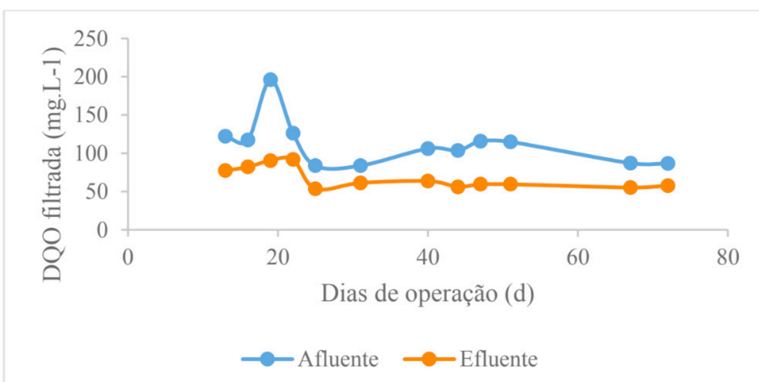


Figura 6 – Variação temporal da DQO Filtrada para o afluente e o efluente do reator.

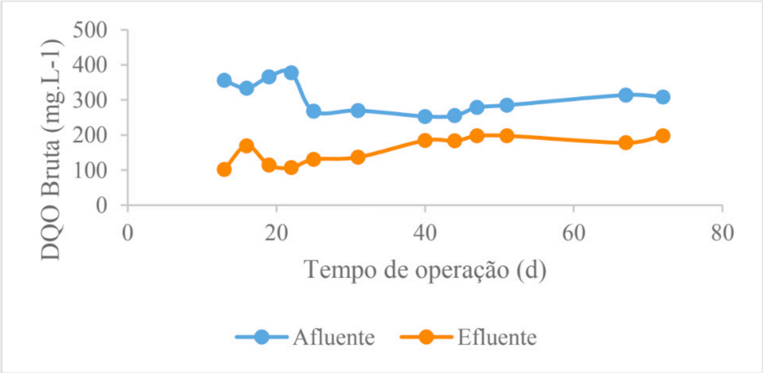


Figura 7 – Variação temporal da DQO Total para o afluente e o efluente do reator.

Neste período de monitoramento a DQO filtrada afluente apresentou média e desvio padrão de 112 e 31 mg.L^{-1}, respectivamente, e o desempenho do reator foi de 40%. A DQO total afluente apresentou média e desvio padrão de 306 e 44 mg.L^{-1}, respectivamente. Considerando a DQO total no afluente e DQO filtrada no efluente do reator o desempenho global para remoção de matéria orgânica foi de 78% (Figura 8).

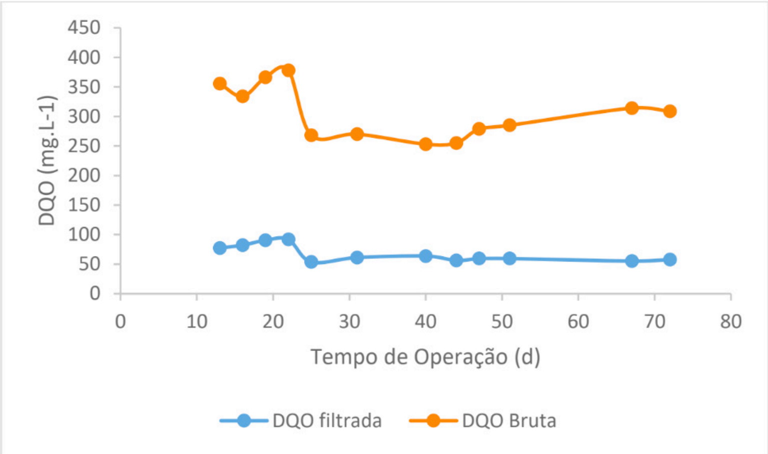


Figura 8 – Variação temporal da DQO (DQO bruta no afluente e DQO filtrada no efluente) para o afluente e o efluente do reator.

Considerando a massa de 12 gSSV.m^{-2} de meio suporte, adotado de acordo com a NBR 12209/2011, 3,5 L de meio suporte na zona de reação, ocupando 50% do volume útil, resultando na área de 3,75 m^{2} disponível para crescimento da biomassa, mais a concentração de sólidos voláteis no tanque de aeração é possível estimar a concentração

média de biomassa no tanque de aeração em 6269 mgSSV.L^{-1}, suficiente para efetuar o tratamento do esgoto sanitário de forma satisfatória.

Em termos de remoção do carbono orgânico dissolvido, verifica-se na Tabela 1, que houve uma tendência de aumentar o desempenho do reator, variando de 29% a 44% de remoção. Provavelmente se o tempo de operação do sistema fosse estendido, o desempenho também aumentaria.

	Bruto (mg.L^{-1})	Tratado (mg.L^{-1})	Desempenho (%)
Carbono orgânico dissolvido mg.L^{-1}	44,07	31,46	29
	48,27	30,91	36
	54,15	33,89	37
	61,00	36,84	40
	62,91	40,81	35
	53,71	30,31	44
Média	54,02	34,03	37
Mínimo	44,07	30,31	29
Máximo	62,91	40,81	44
n	6	6	

Tabela 1: Dados da concentração de carbono orgânico dissolvido, desempenho do reator na remoção e estatística descritiva das concentrações de carbono no afluente e efluente.

Segundo as informações na Tabela 1, para concentração média de carbono orgânico dissolvido no afluente ao reator, 54,02 mg.L^{-1}, a concentração média no esgoto tratado foi de 34,03 mg.L^{-1}, com eficiência média de 37%. Vale ressaltar que este desempenho poderia ser maior com a análise do desempenho global, ou seja, considerando o carbono orgânico total no afluente e o carbono orgânico dissolvido do efluente.

4 I CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que os flocos de PEAD podem ser utilizados como meio suporte em reatores com biomassa aderida em leito móvel, com grandes vantagens para os sistemas de tratamento de esgoto sanitário. As condições testadas neste trabalho (baixo TDH = 2h), volume de enchimento do meio suporte de 50% e uso de flocos de PEAD reciclável, conduziram a bons resultados em termos de remoção de matéria orgânica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pela fonte de recursos, a CAPES e ao CNPq pela bolsa de estudo. Esta pesquisa foi financiada pela FAPESP, processo nº 2017/00088-6.

REFERÊNCIAS

1. APHA – AWWA – WPCF (2012). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." American Public Health Association 22ª Edition, Washington DC.

2. FENG SU, J., XIN LUO, X., WEI, L., MA, F., CHEN ZHENG, S., & CHENG SHAO, S. Performance and microbial communities of Mn (II)-based autotrophic denitrification in a Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). Bioresource technology, v. 211, p. 743-750. Jul. 2016.

3. GONG, L.X., Li, J., Yang, Q., Wang, S.Y., Ma, B., Peng, Y.Z. Biomass characteristics and simultaneous nitrification-denitrification under long sludge retention time in an integrated reactor treating rural domestic sewage Bioresource Technology, v. 119, p. 277-284. Sept. 2012.

4. MAO, Y., QUAN, X., ZHAO, H., ZHANG, Y., CHEN, S., LIU, T., & QUAN, W. Accelerated startup of moving bed biofilm process with novel electrophilic suspended biofilm carriers. Chemical Engineering Journal, v315, p.364-372. Jan. 2017.

5. ZINATIZADEH, A. A. L., & GHAYTOOLI, E. Simultaneous nitrogen and carbon removal from wastewater at different operating conditions in a moving bed biofilm reactor (MBBR): process modeling and optimization. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v.53, p.98-111. Aug. 2015.

CAPÍTULO 8

ESTUDO DE SECAGEM DE LODO DE LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO EM ESTUFA AGRÍCOLA

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 08/11/2020

Leticia Amadeu Freddi
Universidade estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP
Ilha Solteira -SP
http://lattes.cnpq.br/5593497262753971

Danielle Bolandim Costa
Universidade estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP
Ilha Solteira -SP
http://lattes.cnpq.br/5793333514818594

Tsunao Matsumoto
Universidade estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP
Ilha Solteira -SP
http://lattes.cnpq.br/9772438921794907

RESUMO: No presente trabalho foi analisado a eficiência de secagem de lodo de lagoa de estabilização numa estufa agrícola. O lodo da lagoa foi retirado por meio de caminhão tipo "limpa-fossa" e transportado até o Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. O lodo foi separado de forma contínua num sistema dotado de decantador de coluna (DC) e floco decantador de manta de lodo (FDML), foi retirado por descarga de fundo destes dispositivos, desaguados e colocados para secagem numa estufa agrícola. Os lodos foram descarregados em bandejas plástica perfuradas, revestidas com manta geotêxtil, Bidim^MR, de 4mm de espessura para desaguamento por percolação e evaporação. Após o desaguamento, as bandejas foram colocadas na estufa e mantidas por 10 dias para secagem. Os lodos retirados de cada um dos dispositivos foram analisados em separados, pois o lodo do DC descarregado na bandeja atingia inicialmente 10cm de espessura em todos os 12 ensaios realizados e, ao final do período de secagem, resultaram em média, 1,5cm de espessura e 49% de umidade. Por outro lado, o lodo do FDML foi inicialmente descarregado na bandeja com 14cm de espessura e ao final do período de secagem, resultaram em média, espessura de 0,5cm e 11% de umidade. Pelos resultados observados, foi possível concluir que quanto maior a espessura inicial de lodo na bandeja maior será o tempo para secagem. Ao relacionar estatisticamente os resultados da redução de umidade ao longo do período de secagem com parâmetros climáticos, observou-se que coeficientes de correlação de Pearson foram considerados fracos ou desprezíveis. Porém, foi possível confirmar que a secagem tem relações positivas com a temperatura e evapotranspiração, e negativas com a umidade relativa do ar. Além disto, foi possível demonstrar a capacidade de secagem de lodo desaguado de lagoa de estabilização pela estufa agrícola.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de Lagoa de Estabilização, Secagem em Estufa Agrícola, Decantador de Coluna, Floco Decantador de Manta de Lodo.

STABILISATION POND SLUDGE DRYING STUDY IN GREENHOUSE

ABSTRACT: In this research was analyzed stabilization pond sludge drying efficiency in the greenhouse. Sludge was withdrawn by vacuum truck and transported to Sanitary Laboratory of Faculty of Engineering of Ilha Solteira. Sludge was separated continued form by system doted with Column Decanter (CD) followed by Sludge Blanket Settler Flocculator (SBSF) and withdrawn by bottom discharges, dewatering, and put to drying at greenhouse. Sludge were discharging on perforated plastic trays covered by geotextile blanket, Bidim™, of 4.0mm thickness for percolation dewatering and evaporation. After dewatering, trays were placed in the greenhouse and maintained for 10 days to drying. Removed sludge from each devices were analyzed in separated because discharged sludge from CD on tray reach initially 10cm thickness in all 12 runs performed and, at the end of drying period, resulted in an average of 1.5cm in thickness and 49% humidity. For other hand, sludge from SBSF was discharged initially on tray with 14cm thickness, after drying period resulted in an average of 0.5cm and 11% humidity. For the observed results was possible to conclude that how greater initial sludge thickness more long will be time for drying. By statistically relating the result of humidity reduction over the drying period with climatic parameters, it was observed that Pearson's correlation coefficients were considered weak or negligible. However, it was possible to confirm that drying has positive relationship with temperature and evapotranspiration, and negative with relative humidity. In addition, it was possible to demonstrate greenhouse dewatered stabilization pond sludge dryer capacity.

KEYWORDS: Stabilization Pond Sludge, Drying in Greenhouse, Column Decanter, Sludge Blanket Settler Flocculator.

1 | INTRODUÇÃO

O aumento da produção de lodo proveniente das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) tem-se tornado uma preocupação cada vez maior, tanto para a empresa de saneamento básico quanto para a sociedade (DAVID, 2002). A principal preocupação das companhias de saneamento está relacionada ao custo. Com uma maior quantidade de lodo produzido, aumenta-se também os custos com transporte e disposição final deste material.

O lodo gerado em ETE por lagoas de estabilização permanece depositado no fundo das lagoas por longo dos anos, sendo constituído por compostos inorgânicos, compostos orgânicos aportados pelo esgoto, microrganismos, e subprodutos da atividade dos microrganismos (VON SPERLING, 2001; GONÇALVES, 1999). Os lodos brutos contêm, normalmente, de 88% a 99,75% de umidade, que correspondem a um percentual de 12% a 0,25% de sólidos totais e se encontram na forma líquida ou semissólida, dependendo da operação e do processo adotado no tratamento da fase líquida (LIMA, 2010).

O lodo passa por várias etapas de tratamento de modo a alterar e melhorar as características físicas, químicas e biológicas do material. As etapas do processo de tratamento do lodo podem ser divididas em 6 etapas de acordo com Lima (2010), a saber: adensamento, estabilização, condicionamento, desaguamento, higienização e disposição

final em aterro sanitário, reciclagem agrícola, entre outros.

Por outro lado, existe também a preocupação do ponto de vista ambiental. A disposição final do lodo ainda é um desafio para as empresas de saneamento que buscam por soluções que causem o menor impacto ambiental possível e que ainda sejam economicamente viáveis (LIMA, 2010). Atualmente, o lodo pode ter as seguintes destinações finais: aterro sanitário, incineração, deposição oceânica e florestal, e reciclagem agrícola. A última alternativa vem sendo considerada muito promissora, por aplicar o lodo de esgoto como fertilizante e condicionador de solo (ANDREOLI, 2001).

A operação da secagem térmica do lodo é uma das alternativas para a diminuição do peso e volume de lodos, com consequente diminuição de custos de transporte e disposição final, além de ser considerado um processo de melhoria da qualidade de lodo, pois elimina os microrganismos patogênicos e preserva a matéria orgânica. A eficiência do processo de secagem térmica é influenciada por uma série de fatores, como: consumo específico de energia, tipo de equipamento utilizado e teores de umidade inicial e final do material (DAVID, 2002).

Por outro lado, a utilização do lodo como fertilizante na agricultura, a qual é uma prática comum na Ásia, Europa, Estados Unidos e Canadá. No Brasil, porém, esta é uma alternativa recente, mas que vem ganhando cada vez mais espaço. Para atingir os padrões de qualidade determinados pela resolução CONAMA 375/06 (BRASIL, 2006) para aplicação na agricultura, o lodo precisa passar pelos processos de estabilização e beneficiamento, para tornar-se um biossólido. A secagem térmica é o processo de tratamento indicado para a produção de biossólido com características aplicáveis na agricultura (DAVID, 2002).

O uso da estufa agrícola como dispositivo de secagem térmica do lodo pode ser uma alternativa vantajosa pois a estufa é capaz de maximizar a energia solar no aquecimento do lodo, retendo calor e, consequentemente, acelerando o processo de secagem. Com a redução de umidade, os microrganismos patogênicos também têm suas concentrações reduzidas (LIMA, 2010).

Para averiguar estas vantagens e a capacidade de secagem, a presente pesquisa teve como objetivo principal verificar a eficiência de secagem de lodo desaguado de lagoas de estabilização utilizando estufa agrícola, focando em: tempo de secagem para diferentes teores de umidade, influência da espessura da camada de lodo durante a secagem e influência das condições climáticas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O lodo foi coletado na ETE do município de Ilha Solteira/SP/Brasil, cuja população é de 25064 habitantes (IBGE, 2010), localizada nas coordenadas $20^{o}25'18''$ S e $51^{o}21'46,52''$ W (Figura 01) e projetada para atender uma vazão de $147,50 L.s^{1}$, com tempo de detenção hidráulica 18,5d. O sistema de tratamento é composto por duas lagoas facultativas primárias

idênticas de em operação desde 1994 (C=458m x L=105m x P=1,50m) e o efluente tratado lançado no Rio Paraná. O lodo foi coletado por caminhão limpa fossa e armazenado em 2 reservatórios com volume de 2.000L cada com agitador (Figura 02) no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS UNESP.

O lodo armazenado nos reservatórios foi mantido homogêneo por meio de um agitador. Uma bomba submersa instalada no reservatório recalcava o lodo para um sistema de separação contínua mostrado na Figura 03 e 04.



Figura 01. Lagoa de Estabilização da ETE de Ilha Solteira



Figura 02. Lodo no reservatório de lodo de 2.000L com agitador

Fonte: Google Maps (2014)

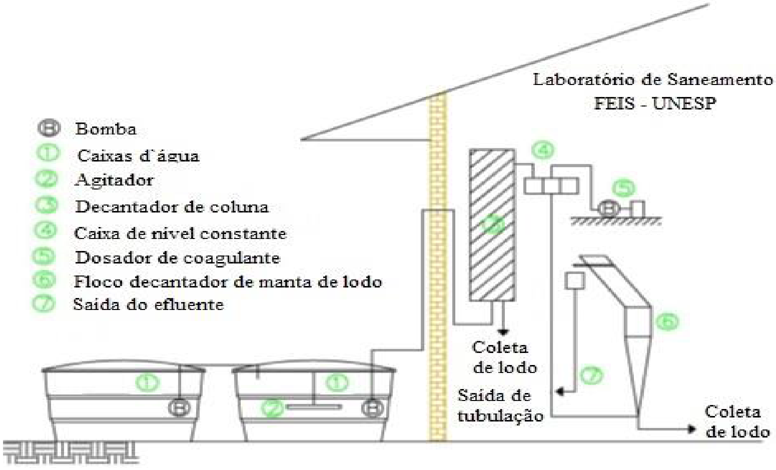


Figura 03. Esquema do sistema de separação contínua do lodo

A Figura 05 mostra a estufa agrícola utilizada para a secagem do lodo. Uma abertura na parte superior de 15cm foi deixada para permitir maior ventilação.

A estrutura da estufa agrícola foi construída com uma base de 3,00x3,00m de lado e altura de 2,78m na parte mais elevada. O material utilizado foi perfis metálicos denominados de “metalon” com 1,5mm de espessura e dimensões variadas como pode ser observado na Figura 05. A cobertura foi executada com plástico transparente de 150mm de espessura.



Figura 04. Indicação dos pontos de coleta de lodo, ponto 1 – DC e ponto 2 – FDML, no sistema de separação contínua do lodo

O lodo dos 2 pontos de coleta foi descarregado num leito drenante revestido com manta geotêxtil não tecida, Bidim[MR]. O leito drenante era composto por duas bandejas plástica encaixáveis de dimensões 70x40x15cm e volume útil de 36L. A bandeja superior recebeu 40 furos de 1cm de diâmetro, espalhados ao longo de toda a superfície inferior (Figura 06) para água drenar para a bandeja inferior. Esta bandeja perfurada foi revestida com manta geotêxtil não tecida de 4mm espessura.

O lodo descarregado permanecia no conjunto por cerca de 3 horas até cessar o gotejamento da água da bandeja superior para ser levada à estufa agrícola para secagem natural.



Figura 05. Estufa agrícola utilizada na secagem do lodo

O sistema de separação mostrado foi utilizado por 12 carreiras de ensaios com cerca de 2.000L de lodo para cada carreira, resultando em 12 ensaios de repetição para o presente trabalho. Em cada ensaio utilizou-se duas bandejas para coleta do ponto 1 e uma bandeja para a coleta do ponto 2. No ponto 1 retirava-se cerca de 15L a cada descarga e cada bandeja recebia duas descargas, totalizando aproximadamente 30L. Nas primeiras 3h o desaguamento ocorria mais intensamente e diminuindo ao longo do tempo. No ponto 2, realizou-se 4 descargas de aproximadamente 40L cada, todas descargas na mesma bandeja. Boa parte da água era drenada nas primeiras horas após o descarregamento do lodo na bandeja.

Nas Figuras 06 e 07 são mostradas as bandejas utilizadas nas coletas e desaguamento do lodo retirado do separador contínuo. Sendo uma somente com o revestimento e outra com lodo descarregado sobre a bandeja para desaguamento.



Figura 06 Bandeja furada revestida com manta geotêxtil



Figura 07 Bandeja com lodo descarregado sobre a manta geotêxtil

Na Figura 08 pode-se observar o interior da estufa agrícola durante o processo de secagem de lodos.



Figura 08 -Bandejas com lodo desaguado durante a secagem natural

Durante o período de ensaio foram coletados diariamente dados climáticos como: temperatura média, umidade relativa do ar média, insolação, velocidade do vento, radiação global e evapotranspiração por Penman Monteith. Esses dados foram retirados do site http://www.agr.feis.unesp.br/clima.php, (DEFERS, 2014).

Para a determinação da umidade foi coletado amostra do lodo seco de aproximadamente 20 g. Esta amostra foi pesada e colocada em uma estufa a 110°C por 24h e pesado novamente. O teor da umidade com base úmida dado em porcentagem foi obtido pela divisão do peso de água pelo peso da amostra úmida multiplicado por 100.

Os dados de secagem das amostras foram submetidos a análises estatísticas, Teste de Tukey e na determinação dos coeficientes de correlação de Pearson para se certificar das influências ambientais no processo de secagem em estufa agrícola.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

A umidade do lodo desaguado e disposto para secagem em estufa foi coletada diariamente num período de 10 dias. As médias do teor de umidade dos ensaios realizados é apresentada na Tabela 01. A umidade média do lodo retirado do DC ao final dos 10 dias de exposição na estufa foi de 50,88% para bandeja 1 e de 40,44% para bandeja 2. Esta diferença está relacionada com a diferença de espessura final da camada de lodo, como pode ser observado na Tabela 02.

Apesar das duas bandejas receberem o mesmo número de descargas do DC e o mesmo volume de lodo, a bandeja 1 recebia a 1ª descarga do dia, sendo esta, geralmente mais pastosa do que a 2ª, devido ao DC não ser esvaziado de um ensaio para outro, tendo um tempo maior para o material contido sedimentar.

Umidade (%)			
Tempo (dias)	**DC 1**	**DC 2**	**FDML**
0	95,19	96,32	98,29
1	91,56	92,52	93,33
2	88,39	89,34	90,47
3	85,60	85,96	86,82
4	83,23	82,29	81,61
5	80,87	79,70	73,08
6	78,43	75,94	60,67
7	75,15	70,97	43,21
8	67,84	59,06	33,43
9	59,19	49,17	22,37
10	50,88	40,44	17,92

Tabela 01. Valor médio de umidade do lodo para cada dia de secagem.

Espessura final (cm)			
	DC 1	DC 2	FDML
Média	1,7	1,4	0,5
Máxima	3,5	3.0	1,5
Mínima	0,5	0,5	0,1

Tabela 02. Espessura final média, máxima e mínima do lodo seco após 10 dias de secagem em estufa.

O lodo retirado do FDML apresentou 17,92% de umidade média ao final dos 10 dias de secagem.

A espessura da camada de lodo no desaguamento, em todos os ensaios realizados, foi de 10 cm para o lodo retirado do DC e de 14 cm para o lodo retirado do FDML. As espessuras finais variaram conforme a Tabela 02.

As curvas da Figura 09 representam a secagem média de lodo nas 12 repetições realizadas e as linhas de tendência de secagem dos lodos do DC e do FDML.

Até o 6º dia de secagem, os lodos do DC e do FDML, comportaram de maneira semelhante estatisticamente. A partir do 7º dia ocorreram diferenças, o lodo do FDML apresentou menores teores de umidade (Tabelas 03 e 04).

	Dias de secagem											
	0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Médias**
DC	96,31 A	90,81 A	85,69 A	79,19 A	70,94 A	64,19 A	60,00 A	55,94 A	48,69 A	41,63 A	35,25 A	66,23 A
FDML	98,63 A	93,56 A	88,44 A	80,25 A	67,81 A	57,75 A	47,88 A	34,44 B	26,69 B	17,87 B	14,53 B	57,50 B
Média	97,47	92,19	87,06	79,72	69,38	60,97	53,94	45,19	37,69	30,13	25,23	61,88

Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 03 - Umidade média do lodo, previamente adensado por DC e por FDML, durante o período de 10 dias de secagem em estufa agrícola.

FV	DF	U_LODO	
Tratamento	21	221599,98	**
Decantador	1	7407,72	**
Dias secagem	10	205915,37	**
Dec * dias secos	10	9843,97	*
Erro	328	157345,79	
Total	349	378945,77	
CV		35,39	
Desvio padrão		21,90	
Média		61,89	
** significativo a 1% e; * significativo a 5% de probabilidade.			

Tabela 04 - Desdobramento da relação entre a umidade do lodo desaguado e os dispositivos utilizados, DC e FDML e os dias de secagem em estufa agrícola.

Na avaliação da relação entre as variáveis climáticas e de secagem, por meio do coeficiente de correlação de Pearson (Tabela 05), os resultados mostraram correlações positivas entre a umidade relativa do ar e a umidade do lodo e entre a chuva e a umidade do lodo.

As correlações positivas indicam que quanto maior o seu valor e o coeficiente de umidade relativa do ar ou de chuva, maior será a relação com o aumento da umidade do lodo. Assim como era esperado que para temperatura, radiação global, ETO-PNM, velocidade do vento e insolação, as correlações resultassem negativas, indicando que altos valores e coeficientes destas variáveis, se relacionam na diminuição da umidade do lodo.

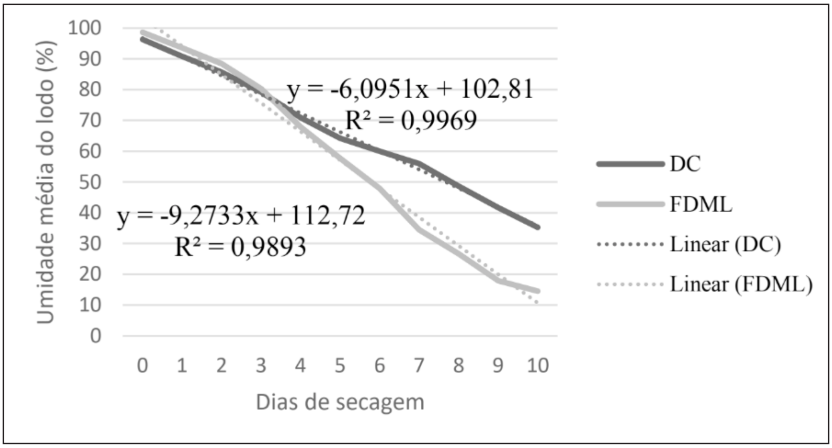


Figura 09 – Umidade média do lodo desaguado durante o periodo de secagem em estufa agrícola e linhas de tendência de secagem dos lodos do DC e do FDML.

	Temperatura	Umidade Relativa do Ar	Radiação Global	ETO PN-M	Velocidade do Vento	Chuva	Insolação
Umidade do Lodo DC	-0,42	0,52	-0,51	-0,57	-0,27	0,12	-0,19
Umidade do Lodo FDML	-0,31	0,41	-0,31	-0,37	-0,16	0,16	-0,13
ETO PN-M	0,72	-0,81	0,92	1	0,71	-0,03	0,61

Tabela 05 - Coeficientes de correlação de Pearson

Pelos resultados obtidos observou-se diferenças nos coeficientes entre as amostras do lodo do DC e do FDML em algumas das variáveis. Enquanto para a umidade relativa do ar e para chuva, os valores do DC e do FDML ficaram próximos, resultando em correlações positivas moderadas e correlações positivas muito baixas, respectivamente.

E para a insolação, as correlações com a umidade do lodo foram negativas e muito baixas nos dois casos.

Para Temperatura, Radiação global, ETO PN-M e velocidade do vento, as amostras do DC apresentaram correlações negativas moderada, moderada, moderada e baixa, enquanto para as amostras do FDML os resultados foram correlações negativas baixa, baixa, baixa e muito baixa, respectivamente.

Desta forma, entre as variáveis climáticas observadas, as que apresentaram maiores correlações em relação a queda de umidade do lodo foram a ETO PN-M, umidade relativa do ar, radiação global e temperatura. A temperatura média ao longo dos 10 dias de secagem permaneceu em 23,36°C. As temperaturas médias das máximas e mínimas obtidas foram 30,67 e 17,18°C, respectivamente.

Os valores médios de redução de umidade encontrados nesta pesquisa mostraram ser relevantes, assim como os resultados obtidos por Melo (2006) em Campina Grande, no qual a umidade do lodo chegou a 5% num período de 15 dias de secagem natural.

O uso da estufa agrícola permitiu que as amostras de lodo secassem sob condições climáticas naturais, com a vantagem de não utilizar nenhuma outra fonte de energia além da energia solar e dos ventos. Este fato merece destaque, uma vez que as fontes de energia usadas são limpas e inesgotáveis.

Na Figura 10 pode se observar o aspecto da bandeja com o lodo retirado do DC ao longo dos dias de secagem e na Figura 11 as imagens mostram o aspecto do lodo retirado do FDML. Estas Figuras mostraram nítidamente as diferenças nas características dos lodos, como textura e espessura, devido aos diferentes teores e tamanhos de sólidos contidos em cada amostra.

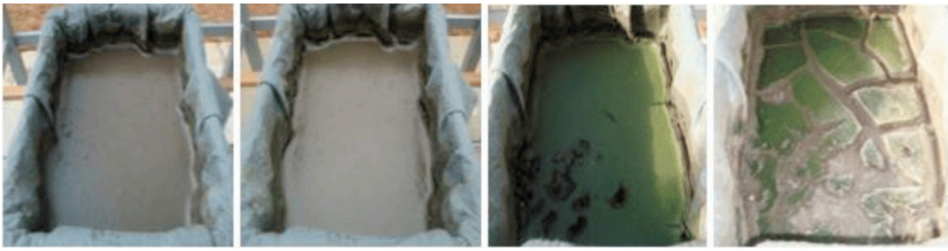


Figura 10 - Evolução da secagem do lodo retirado do DC, com 1, 2, 5 e 10 dias, respectivamente.



Figura 11 - Evolução da secagem do lodo retirado do FDML, com 3, 5 e 7 dias, respectivamente.

O lodo do FDML sempre mais fino em relação ao lodo do DC, notando-se também que ao longo do periodo de secagem, fissuras começaram a aparecer nas amostras do lodo separado tanto pelo DC, ocorreram por volta do 5º dia como pelo FDML, ocorreram a partir do 3º dia.

Uma análise relacionando a espessura final da camada de lodo desaguado com a umidade final, aos 10 dias de exposição, pode-se observar que na maioria das vezes quanto maior a espessura da camada de lodo inicial maior foi o valor de umidade. A curva de tendência da Figura 12 mostra essa relação destacada pelo comentário.

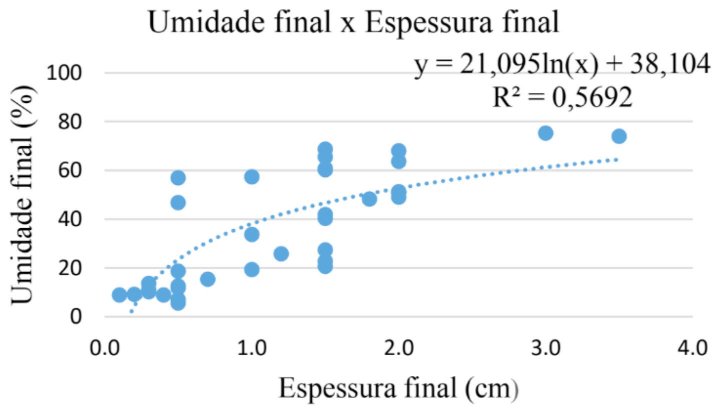


Figura 12 - Relação entre a umidade final e a espessura da camada de lodo final, após 10 dias de secagem em estufa agrícola.

Pela Figura 12, pode-se notar que para uma mesma espessura de camada do lodo encontrou-se diferentes teores de umidade final, isso pode ser justificado porque o material de entrada não foram idênticos nas diferentes repetições, por trazer diferentes composições de sólidos desde o instante em que fôra retirado da lagoa de estabilização, além das diferentes condições climáticas a que foram expostas.

Quando comparar três bandejas de lodo oriundas de cada ensaio (duas do DC e uma do FDML),as quais teoricamente ficaram sob as mesmas condições climáticas, apenas em dois casos a menor espessura resultou em valor de umidade maior, ressaltando que estes ocorreram quando a umidade estavam muito baixos, entre 13,71 e 5,65%. Desta forma, provavelmente a umidade do ar foi absorvida, assim como foi observado por Melo (2006).

Para reduzir o tempo de secagem ou ter o mesmo resultado de umidade relativa aumentando a espessura da camada e com isso tornar a estufa mais eficiente, sugere-se fazer o revolvimento do material em trabalhos futuros.

Vale ressaltar que o clima não sofreu grandes alterações no período do trabalho. Por isso, sugere-se analisar um período de tempo mais longo para melhor anarlisar a influência de cada parâmetro climático na secagem do lodo.

4 | CONCLUSÕES

Com o presente trabalho pode-se concluir que a estufa agrícola utilizada para a secagem de lodo de lagoa de estabilização mostrou ser eficaz.

A estufa permitiu que as amostras secassem sob condições climáticas naturais, não sendo necessária nenhum outro tipo de energia além da energia solar.

Os coeficientes de correlação de Pearson foram considerados fracos ou desprezíveis,

para as relações entre cada parâmetro climático e a redução de umidade.

O lodo retirado do DC foi descarregado na bandeja com 10cm de espessura e ao final dos 10 dias chegou-se a uma média de 1,5cm de espessura com 49% de umidade.

Para o lodo retirado do FDML foi inicialmente descarregado na bandeja com 14cm de espessura e no final dos 10 dias chegou a uma espessura média de 0,5cm com 11% de umidade.

A principal característica que causa influência no tempo de secagem do lodo foi a espessura, pois quanto maior a espessura da camada do lodo maior será o tempo de secagem.

REFERÊNCIAS

ANDREOLI, C. V. **Aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento de água e esgotos sanitários, inclusive com a utilização de técnicas consorciadas com resíduos sólidos urbanos.** Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Curitiba/PR, 2001.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução n° 375**, D.O.U. de 29/08/2006, Brasília: Governo Federal, 2006.

DAVID, A. C. **Secagem térmica de lodos de esgoto. Determinação da umidade de equilíbrio.** 163p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo/USP. São Paulo, 2002.

DEFERS - Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP. http://www.agr.feis.unesp.br/clima.php. 2014.

GONÇALVES, R. F. **Gerenciamento do lodo de lagoas de estabilização não mecanizadas.** 64p. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal do Espírito Santo/UFES, 1999.

GOOGLE, Google Maps, 2014.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - PNSB**. 2010.

LIMA, M. R. P. **Uso de estufa agrícola para secagem e higienização de lodo de esgoto.** 284p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo/USP. São Paulo, 2010.

MELO, A. S. **Contribuição para o dimensionamento de leitos de secagem de lodo.** CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS. Universidade Federal De Campina Grande. Campina Grande – PB. 2006.

VON SPERLING, M. **Lodo de Esgotos: Tratamento e Disposição Final**. In: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 6, 1. ed. – DESA/UFMG, Belo Horizonte, MG; 2001, 484p.

CAPÍTULO 9

GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS SOLIDOS DOMICILIARIOS EN CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 03/11/2020

José Luis Guevara Franco
Universidad de Quintana Roo, División de ciencias e Ingeniería
Chetumal, Quintana Roo

Laura Patricia Flores Castillo
Universidad de Quintana Roo, División de ciencias e Ingeniería
Chetumal, Quintana Roo

Norma Angélica Oropeza García
Universidad de Quintana Roo, División de ciencias e Ingeniería
Chetumal, Quintana Roo

José Alfonzo Canche Uuh
Universidad de Quintana Roo, División de ciencias e Ingeniería
Chetumal, Quintana Roo

Alondra Martínez Flores
Dirección de Medio Ambiente y Ecología del H. Ayuntamiento de Othón P. Blanco
Chetumal Quintana Roo

RESUMEN: La eliminación de desechos sólidos crea un problema principalmente en áreas densamente pobladas. Cuanto más concentrada está la población, mayor se vuelve el problema. En este estudio se determinó la generación per cápita, así como la composición de los residuos sólidos domiciliarios en la ciudad de Chetumal. La metodología se basa en los estándares oficiales mexicanos. La generación de residuos es de 0.452 Kg por persona por día, el peso volumétrico de 79.46 kg por metro cúbico La fracción orgánica corresponde al 40.5% factible para elaborar compost, el desperdicio inorgánico con potencial reciclable es del 26.7%, el desperdicio sanitario corresponde al 11.5%
PALABRAS CLAVE : Residuos sólidos domiciliarios.

ABSTRACT: Solid waste disposal creates a problem primarily in highly populated areas. The more concentrated the population, the greater the problem becomes. In this study, per capita generation was determined, as well as the composition of household solid waste in the Chetumal city. The methodology is based on the official Mexican standards. The generation of waste is 0.452 Kg per person per day, the volumetric weight of 79.46 kg per cubic meter.The organic fraction corresponds to 40.5% feasible to elaborate compost, the inorganic waste with recyclable potential is 26.7%, sanitary waste corresponds to 11.5%.
KEYWORDS: Household solid waste.

1 I INTRODUCCIÓN

Los residuos sólidos es uno de los principales problemas ambientales, su mal manejo puede ocasionar problemas desde su generación hasta la disposición final, por acumulación, proliferación de fauna nociva, lixiviados, ases, imagen desagradable entre otros, aumentado proporcionalmente con el crecimiento poblacional. Para la solución de

esta problemática se requiere conocer su dimensión, y composición, a fin de proponer soluciones de forma integral debiendo considerar las fuentes de generación, manejo, transporte, reciclado, disposición final y disposición de la población para colaborar, así como los recursos necesarios para la implementación de este manejo integral. La ciudad de Chetumal capital del estado de Quintana Roo de acuerdo al censo de población y vivienda (INEGI, 2010) cuenta una población de 151 243 habitantes, solamente cuenta con 6 vehículos recolectores de residuos, lo cual ha ocasionado la acumulación de basuras en las calles, predios, con afectaciones a la población, el municipio debe eficientar los recursos existentes a fin de satisfacer las necesidades de manejo de residuos, por lo que se ha dado a la tarea realizar un plan de manejo integral de los residuos de la Ciudad de Chetumal La generación, caracterización y cuantificación de los subproductos de los residuos sólidos, es la base para establecer las acciones a realizar para el manejo de los residuos sólidos, entre otras, identificar los residuos a recolectar, los que son susceptibles de ser reciclados, composteados, los que requieren un tratamiento o bien, llegan al sitio de disposición final. El peso volumétrico es un dato importante para la planeación y operación de los servicios de recolección de residuos, así como para la disposición final.

2 | OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo realizado por la Universidad de Quintana Roo y el municipio de Othón P. Blanco es actualizar y generar información de los residuos sólidos en la localidad de Chetumal, capital del estado de Quintana Roo. Determinar la generación per capita de residuos sólidos domiciliarios es indispensable para planear y operar los sistemas de limpia pública, conocer la cantidad de residuos sólidos generados en una población es requisito para poder ofrecer una cobertura total de los residuos; saber la composición de los residuos en subproductos permite identificar y valorar el potencial de recursos que puede ser reciclado, composteado o cualquier otro tipo de aprovechamiento así como aquellos residuos que requieran de un tratamiento o que llegan al sitio de disposición final. Al calcular la generación per capita y su peso volumétrico, se puede determinar el volumen de residuos que la población requiere sea recolectada y llevada a disposición final. El muestreo se realizó en el año 2019.

3 | METODOLOGÍA

Aplicando la norma NMX-AA-061-1985 “PROTECCION AL AMBIENTE-CONTAMINACION DEL SUELO-RESIDUOS SOLIDOS MUNICIPALES-DETERMINACION DE LA GENERACION” y la norma NMX-AA-15-1985 “PROTECCIÓN AL AMBIENTE -CONTAMINACIÓN DEL SUELO – RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES - MUESTREO - MÉTODO DE CUARTEO”, se determinó la generación per capita; mediante la norma NMX-AA-022-1985 “PROTECCION AL AMBIENTE-CONTAMINACION DEL SUELO-RESIDUOS

SOLIDOS MUNICIPALES-SELECCION Y CUANTIFICACION DE SUBPRODUCTOS” se identificó la composición porcentual de los residuos; el peso volumétrico se realizó mediante el método descrito en la NORMA MEXICANA NMX-AA-19-1985 “PROTECCIÓN AL AMBIENTE -CONTAMINACIÓN DEL SUELO – RESIDUOS”.

4 I RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capital del estado de Quintana Roo, Chetumal, tiene una población estimada de151 243 habitantes (censo del 2010), el resultado de este estudio indica una generación per capita de 0.452 Kg/hab* día, lo que refleja 68 361.83 kg de residuos domiciliarios al día, con un volumen estimado de 860.33 metros cúbicos que requieren ser recolectados. La composición porcentual de los residuos generados es en orden descendente: residuos alimenticios 35.45%; papel higiénico 6.95%; plástico de película 6.55%; residuos de jardinería 5.08%; pañal desechable 4.35%; vidrio transparente 4.2%; plástico PET 3.59% principalmente. Los residuos alimenticios y los de jardinería (41%) pueden ser composteables ver figura 1; previa selección; los residuos con potencial para ser reciclables (27%) son: el vidrio (7.26 %), PET (3.59) y cartón con el (4%), papel (2.89%) y trapo (2.37%), los envases multicapa (2.12 %), el plástico rígido con (1.95%) y la lata (1.7%). Los residuos que deberían ir al sitio de disposición final, sanitarios y otros corresponden al 32% de los residuos domiciliarios lo cual representa 21,875 kg diarios.

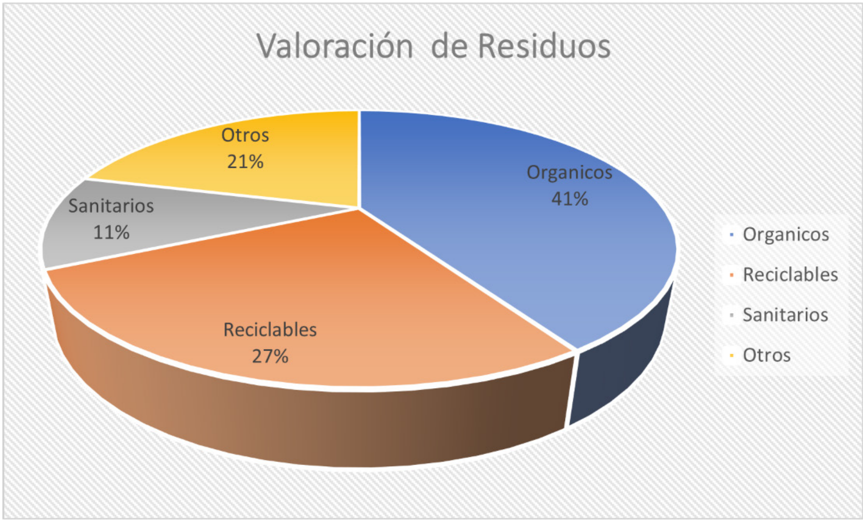


Figura 1 Valoración de Residuos Sólidos Domiciliarios

5 I CONCLUSIONES

La generación de residuos de 0.452 kg por persona por día es un valor que se

considera por debajo del “promedio” según reportes para México para 2012 la generación per cápita es de 0.99 Kg./hab*día (SEMARNAT, 2012), (Bolón, 2015) en Chetumal reporta que la generación per cápita de residuos sólidos es de 0.470, (Sánchez, 2007) determino la generación en 0.696 kg/hab*día en el fraccionamiento Bugambilias y (Guevara, 2000) encontró 0.784 Kg/hab*día en la Ciudad de Chetumal. El resultado de peso volumétrico obtenido es de 79.46 kg/m3, por lo que se estima un volumen de residuos domiciliarios diario de 860.33 metros cúbicos, sin embargo, este estudio solo incluye generación domiciliaria por lo que otras fuentes como comercios, mercados, instituciones no han sido contabilizadas, se requiere una estimación de los residuos que llega al sitio de disposición final por medios de transporte diferente al servicio de limpia pública del municipio. Agrupando los residuos según su potencial tenemos a los orgánicos con el 44% que puede ser composteable; el 31 % puede ser reciclable y el 12.27% son residuos sanitarios. Es importante destacar la elevada presencia de plástico de película (7.11%). Una vez determinado los porcentajes de los diferentes subproductos es importante su valorización para analizar su posible mercado o bien para su confinamiento final.

REFERENCIAS

BOLÓN G.; GUEVARA, F.; FLORES C.; NAH S.; RODRÍGUEZ A. Estimación de la Generación y Composición de los Residuos Sólidos en la Ciudad de Chetumal, Quintana Roo. **Encuentro de expertos en residuos sólidos**, año 7, No. 1, Octubre 2014-Octubre 2015.

GUEVARA, F. “Aprovechamiento y recuperación de desechos sólidos Municipales” **Gaceta regional, Sistema Regional de Investigación Justo Sierra Méndez,** año 01 N° 1 enero-marzo 2000.

INEGI. **Censo Nacional de población y vivienda 2010.**Disponible en: https://www.inegi.org.mx/.

SANCHEZ S., J.A. **Generación per cápita de residuos sólidos municipales, caso de estudio: Fraccionamiento Buganvilias** (tesis). Universidad de Quintana Roo, Chetumal Quintana Roo.2007.

SEMARNAT **Generación total y per cápita de residuos sólidos urbanos.** 2012. Disponible en https://datos.gob.mx/busca/dataset/indicadores-de-crecimiento-verde--produccion-y-consumo.

CAPÍTULO 10

IDENTIFICAÇÃO DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS PELO TESTE DE CHAMA

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 28/09/2020

César Augusto Canciam
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Ponta Grossa – PR
https://orcid.org/0000-0003-0947-9014

RESUMO: A maioria das empresas brasileiras de reciclagem é de pequeno porte, em que a separação é feita manualmente. Para que esta seja eficiente, há a necessidade em se identificar a resina termoplástica. Neste sentido, o presente trabalho descreveu o teste de chama aplicado em amostras de PP, PET, PEAD, PVC e PS. O teste de chama, associado ao teste de Beilstein, pode ser classificado como adequado, porém exige atenção e observação dos fenômenos ocorridos durante a queima.
PALAVRAS-CHAVE: Identificação; Resinas; Termoplásticos; Teste; Chama.

IDENTIFICATION OF THERMOPLASTIC RESINS BY FLAME TEST

ABSTRACT: Most Brazilian recycling companies are small, where the separation is done manually. For this to be efficient, there is a need to identify the thermoplastic resins. In this sense, the present work described the flame test applied to samples of PP, PET, HDPE, PVC and PS. The flame test, associated with the Beilstein test, can be classified as adequate, but it requires attention and observation of the phenomena that occurred during the burning.
KEYWORDS: Identification; Resins; Thermoplastics; Test; Flame.

INTRODUÇÃO

Após a Segunda Guerra Mundial e devido ao processo de popularização do uso de materiais poliméricos sintéticos pela Sociedade, surgiram as primeiras questões sobre a estrutura, a composição, avaliação e durabilidade desses então novos materiais. De acordo com Canevarolo Junior *et al.* (2004), o desenvolvimento da tecnologia de caracterização dos polímeros é um dos capítulos mais interessantes da evolução do conhecimento científico do ser humano no Século XX.

Existem diversas técnicas para a identificação das resinas, das mais simples e de baixo custo, como o teste de chama e os ensaios de densidade; como por meio de técnicas mais sofisticadas, empregando equipamentos específicos e sendo muitas vezes de custo mais elevado, como por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, métodos analíticos de absorção, fluorescência e difração de raios X e técnicas baseadas no fenômeno de espalhamento da luz (Cloutier e Prud'homme, 1985; Canevarolo Junior *et al.*, 2004; Mano *et al.*, 2004).

Os polímeros correspondem a macromoléculas caracterizadas pelo tamanho, pela estrutura química e pelas interações intra e intermoleculares. Apresentam unidades químicas interligadas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia. Os polímeros são classificados como termoplásticos, termofixos, fibras e borrachas. Os polímeros termoplásticos, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, quando submetidos ao aquecimento acima da temperatura de "amolecimento", tornam-se fluidos, podendo ser conformados e moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (Mano *et al*., 2004).

As resinas termoplásticas são moldáveis a quente e apresentam baixa densidade e boa aparência, são isolantes térmicos e elétricos, resistentes ao impacto e de baixo custo. Devido a essas propriedades e características, apresentam uma ampla faixa de aplicações (Spinacé e De Paoli, 2005).

As resinas termoplásticas mais empregadas são o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poliestireno (PS). Por serem as mais empregadas, são as mais encontradas nos resíduos sólidos urbanos (Caraschi e Leão, 2002).

A maioria das embalagens plásticas apresentam um código de identificação (normalmente um número de 1 a 7 dentro de um triângulo de três setas e sob o mesmo uma abreviatura). Essa codificação indica o tipo de resina termoplástica empregada e assim, auxilia na separação e posterior reciclagem e revalorização. Esse sistema de código de identificação vem sendo usado nos EUA desde 1988 pela *Society of Plastics Industry* (SPI), como solicitação das empresas recicladoras. O sistema de códigos de identificação de resinas do SPI serviu como base para a norma ABNT NBR 13230 (1994) – Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos (Coltro *et al*., 2008).

Coltro *et al*. (2008), analisando 177 embalagens plásticas rígidas disponíveis no mercado brasileiro, concluíram que apesar de existir uma norma brasileira, ainda existe muita heterogeneidade na identificação das embalagens. As heterogeneidades encontradas vão desde o uso de símbolos não normalizados à falta de identificação da resina empregada.

A reciclagem dos polímeros pode ser categorizada em: primária (ou reciclagem mecânica pós-industrial), secundária (ou reciclagem mecânica pós-consumo), terciária (ou reciclagem química) e quaternária (ou reciclagem energética). Na reciclagem mecânica, a etapa mais importante é a separação (Spinacé e De Paoli, 2005).

Neste sentido, pensando na questão da falta de identificação da resina empregada nas embalagens plásticas pós-consumo e sua separação, a disciplina Sistemas de Tratamento e Aproveitamento de Resíduos, na parte experimental, realiza a identificação de polímeros termoplásticos pelo teste de chama. O objetivo dessa prática é fornecer ao futuro engenheiro químico, condições de identificar resinas termoplásticas, de maneira simples e de baixo custo, por meio dos testes de chama e de Beilstein.

No Brasil, como a maioria das empresas de reciclagem mecânica é de pequeno

porte, empregando uma mão-de-obra barata, a separação é feita manualmente. Essa separação somente pode ser realizada por meio da simbologia contida no resíduo (código de identificação) e na ausência desse código, por meio de testes simples e de baixo custo, como o teste de chama (Spinacé e De Paoli, 2005).

Para tanto, o objetivo deste trabalho foi relatar a prática de aplicação do teste de chama em resinas conhecidas e por meio da observação, o aluno ter condições de identificar outras resinas sem identificação.

A reciclagem está relacionada com sustentabilidade e logística reversa e visa reduzir a poluição e seus impactos no meio ambiente, o desperdício dos insumos e a promoção da reutilização de produtos. A reciclagem traz também benefícios potenciais às empresas, como a eficiência econômica, pois permite ganhos financeiros, reutilização de recursos e ganho de prestígio da marca.

Dentro deste contexto, as instituições de ensino, em particular as Universidades e Institutos de Educação, Ciência e Tecnologia nos cursos de Engenharias e Bacharelados Interdisciplinares, têm responsabilidade sobre este tema, principalmente em relação à geração de conhecimento em todos os níveis deste âmbito e a sua difusão, além de sistematizar e divulgar dados e informações sobre reciclagem, pesquisar aspectos e características da mesma.

MATERIAL E MÉTODOS

Embalagens plásticas rígidas pós-consumo de produtos de higiene, de limpeza, de laticínios (iogurte, manteiga, margarina e bebida láctea) e de bebidas foram selecionadas e higienizadas, empregando água e detergente neutro. Após a higienização, foram secas e separadas manualmente em 5 grupos (PP, PET, PS, PEAD e PVC), de acordo com o código de identificação, e cortadas em pedaços menores, com o auxílio de uma tesoura.

Para o teste de chama, empregaram-se pinças de bicos e bico de Bunsen. Antes da aplicação do teste de chama, um aluno foi escolhido pela turma para ser o secretário, que ficou como responsável em anotar as observações durante a queima de cada material.

O teste de chama consistiu na queima de cada material polimérico na chama, sendo feitas observações sobre o comportamento da chama (cor) e da fumaça desprendida (cor, presença ou não de fuligem ou não desprendimento de fumaça); com gotejamento ou não do material derretido, coloração das gotas e odor exalado.

As observações foram coletivas, ou seja, todos os alunos participaram, descrevendo o que observaram durante a queima de cada material.

No caso do PVC, de maneira ilustrativa e realizada pelo professor, foi aplicado o teste de Beilstein. Para tanto, um pedaço de cano de PVC foi previamente dividido finamente.

O teste de Beilstein é um teste rápido para a identificação de halogênios em materiais orgânicos e poliméricos (Fragata *et al.*, 2014). O teste consistiu no aquecimento

de um fio de cobre até que se tornasse “rubro”, tocando imediatamente na amostra de PVC finamente dividida e levando novamente à chama do bico de Bunsen. A formação de uma chama verde, mesmo que momentânea, indica a presença de halogênios. No caso do PVC, o halogênio é o cloro presente na estrutura desse material polimérico.

Os alunos foram subdivididos em grupos (três alunos em cada grupo), sendo distribuídas três amostras de material polimérico sem identificação para cada grupo.

Com base nas observações anotadas anteriormente, cada grupo realizou, separadamente, o teste de chama nas amostras fornecidas, buscando identificar o material polimérico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de queima de um material polimérico pode ser dividido em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e extinção. Na etapa da pirólise, ocorre a liberação de gases, dando origem à fumaça. Os gases mais comuns encontrados são o dióxido de carbono e o monóxido carbono (Gallo e Agnelli, 1998; Mano *et al.*, 2004). Dessa forma, é aconselhável realizar essa prática em local ventilado.

Além dos gases, na queima são gerados resíduos constituídos principalmente pelo material derretido e queimado. Para tanto, é aconselhável realizar essa prática em superfícies fáceis de serem limpadas posteriormente e que sejam resistentes ao calor.

As observações obtidas por meio do teste de chama para cada material polimérico estão relacionados nas Tabelas 1 (PP), 2 (PET), 3 (PS), 4 (PEAD) e 5 (PVC).

Itens	Características
Cor da chama	Amarela
Formação de fumaça	Sim
Cor da fumaça	Branca
Presença de fuligem	Não
Gotejamento	Sim
Coloração das gotas	Branca
Odor exalado	Característico de “plástico queimado”

Tabela 1- Observações feitas durante a queima do PP

Itens	Características
Cor da chama	Amarela
Formação de fumaça	Sim
Cor da fumaça	Preta
Presença de fuligem	Não
Gotejamento	Sim
Coloração das gotas	Preta
Odor exalado	Característico de “plástico queimado”

Tabela 2- Observações feitas durante a queima do PET

Itens	Características
Cor da chama	Amarela
Formação de fumaça	Sim
Cor da fumaça	Preta
Presença de fuligem	Sim
Gotejamento	Sim
Coloração das gotas	Preta
Odor exalado	Característico de “plástico queimado”

Tabela 3- Observações feitas durante a queima do PS

Itens	Características
Cor da chama	Amarela
Formação de fumaça	Sim
Cor da fumaça	Branca
Presença de fuligem	Não
Gotejamento	Sim (grande fluxo)
Coloração das gotas	Branca
Odor exalado	Característico de “cheiro de vela”

Tabela 4- Observações feitas durante a queima do PEAD

Itens	Características
Cor da chama	Amarela
Formação de fumaça	Sim
Cor da fumaça	Branca
Presença de fuligem	Não
Gotejamento	Não
Coloração das gotas	---
Odor exalado	Característico de “plástico queimado”

Tabela 5- Observações feitas durante a queima do PVC

Em relação às Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5, pode-se constatar que:

a) para todos os materiais poliméricos testados, a cor da chama foi amarela;

b) a formação de fumaça ocorreu na queima dos materiais poliméricos testados;

c) a cor da fumaça foi branca para a queima das resinas PP, PEAD e PVC. Para as resinas PET e PS, a cor da fumaça foi preta;

d) com exceção do PVC, todos os materiais poliméricos apresentaram gotejamento. Foi observado um fluxo maior de gotas na queima da resina PEAD;

e) gotas com coloração branca foram observadas na queima das resinas PP e PEAD. Gotas com coloração preta foram observadas na queima dos materiais poliméricos PET e PS;

f) o odor exalado característico de "cheiro de vela" foi observado na queima da resina PEAD. Nos demais materiais testados, o odor foi característico de "plástico queimado".

Jorge e Neves (2016), aplicando o teste de chama nas resinas PEAD, PP, PS, PET, PVC e PEBD, observaram chama amarela durante a queima.

No processo de combustão, as chamas são formadas por uma reação de autopropagação exotérmica que usualmente apresenta uma zona de reação luminosa associada a ela. Os tipos de chama existentes são dependentes das limitações físicas do material combustível com o oxidante. A chama amarela é característica da combustão incompleta, devido à presença de átomos de carbono incandescente (Crompton, 1989; Gracetto *et al*., 2006).

Na combustão em altas temperaturas e em baixas concentrações de oxigênio forma-se a fuligem. É suposto que as moléculas precursoras da fuligem sejam hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) com peso molecular entre 500 e 1000 unidades de massa atômica. A formação da fuligem é um processo complexo que envolve etapas físicas e químicas. Na combustão da resina PS é comum a emissão de fuligem, pois este material polimérico apresenta em sua estrutura molecular um anel aromático que aumenta sua propensão em formar PAH (Panagiotou *et al*., 1996a; Panagiotou *et al*., 1996b; McEnally *et al*., 2006). A formação de fuligem é resultante da liberação de carbono proveniente da combustão incompleta do polímero. Na fuligem, as ligações entre os átomos de carbono estão de forma desordenada (Mano *et al*., 2004).

Quanto ao odor de "cheiro de vela" observado na queima da resina PEAD, Mano *et al*. (2004) comentam que a combustão desse material se assemelha em parte com a queima de combustíveis à base de parafina.

No teste de Beilstein, a chama verde ocorre devido à formação do cloreto de cobre II. No aquecimento do fio de cobre, o cobre reage com o oxigênio formando o óxido de cobre II. Este composto, por sua vez, reage com o halogênio presente na estrutura do material a ser analisado e, na presença do oxigênio e com o calor, produz dióxido de

carbono, cloreto de cobre II e água (Fragata *et al.*, 2014). Pelo fato do PVC apresentar o cloro em sua estrutura, o teste de Beilstein é adequado para sua identificação.

CONCLUSÃO

O teste de chama mostrou-se simples, de baixo custo e adequado na identificação de materiais poliméricos termoplásticos. Porém, exigiu atenção e observação dos fenômenos ocorridos durante a queima.

Como a maior parte das empresas brasileiras de reciclagem mecânica é de pequeno porte, o teste de chama tem condições de ser aplicado facilmente. Nos casos em que as amostras apresentam o indicativo de serem de PVC pelo teste de chama, o teste de Beilstein tem condições suficientes e precisas de confirmação.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Departamento Acadêmico de Engenharia Química, do câmpus Ponta Grossa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

REFERÊNCIAS

CANEVAROLO JUNIOR, S.; CARVALHO, A. J. F.; GONÇALVES, M. C.; BOTTOLI, C. B. G.; TAVARES, M. I. B.; CORREA, C. A.; OLIVEIRA, M. J.; SCURACCHIO, C. H.; ZANIN, M.; COLLINS, C. H.; DEMARQUETTE, N. R.; HAGE JUNIOR, E.; EL SEOUD, O. A.; GALLAND, G. B.; PIRES, P. A. R.; JARDIM, I. C. S. F.; NASCENTE, P. A. P.; MATOS, J. R.; BAUMHARDT NETO, R.; GIACOMETTI, J. A.; GREGORIO FILHO, R.; CANTO, L. B.; BRETAS, R. E. S.; MACHADO, L. D. B.; BERNARDES FILHO, R.; PESSAN, L. A.; MELO, T. J. A.; MATTOSO, L. H. C.; SANTOS, W. N.; UEKI, M. M.; KAWANO, Y. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Editora, São Paulo, 2004.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. Acta Scientiarum, v. 24, p. 1599-1602, 2002.

CLOUTIER, H.; PRUD'HOMME, R. E. Rapid identification of thermoplastic polymers. Journal of Chemical Education, v. 62, p. 815-819, 1985.

COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. C. Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, p. 119-125, 2008.

CROMPTON, T. R. Analysis of polymers: an introduction. Pergamon Press, Grã-Bretanha, 1989.

FRAGATA, F.; SÁ, M.; SILVA, L. Desenvolvimento de procedimento prático de campo para a identificação de tintas de acabamento, visando auxiliar na especificação de esquemas de pintura de manutenção. Revista Corrosão e Protecção de Materiais, v. 33, p. 78-86, 2014.

GALLO, J. B.; AGNELLO, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 23-38, 1998.

GRACETTO, A. C.; HIOKA, N.; SANTIN FILHO, O. Combustão, chamas e testes de chama para cátions: proposta de experimento. Química Nova na Escola, p. 43-48, 2006.

JORGE, F. E.; NEVES, M. A. F. S. Comparação entre técnicas simples e a análise de espectroscopia no infravermelho na caracterização de polímeros recicláveis. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, v. 8, p. 47-61, 2016.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. Química experimental de polímeros. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2004.

MCENALLY, C. S.; PFEFFERLE, L. D.; ATAKAN, B.; HÖINGHAUS, K. K. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap. Progress in Energy & Combustion Science, v. 32, p. 247-294, 2006.

PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J.; VOUROS, P. The effect of bulk equivalence ratio on the PAH emissions from the combustion of PVC, poly(styrene) and poly(ethylene). Proceedings Combustion Institute, v. 26, p. 2142-2460, 1996a.

PANAGIOTOU, T.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J.; DUNAYEVSKIY, Y. M.; VOUROS, P. Aromatic hydrocarbon emissions from the burning poly(styrene), poly(ethylene), and PVC particles at high temperatures. Combustion Science and Technology, v. 1116-1117, p. 91-128, 1996b.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Química Nova, v. 28, p. 65-72, 2005.

CAPÍTULO 11

PROJETO ESCOLA RESÍDUO ZERO – PERZ (ESTUDO DE CASO EM GOIÂNIA)

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

Diógenes Aires de Melo
Universidade Federal de Goiás
Goiânia – Goiás
http://lattes.cnpq.br/0476131257727347

Giovane Moraes Toledo
Pontifícia Universidade Católica de Goiás – PUC-GO
Goiânia – Goiás
http://lattes.cnpq.br/6463858826945329

Camila Batista do Carmo
Universidade Federal de Goiás
Goiânia – Goiás
http://lattes.cnpq.br/4864782817019250

Fabíola Adaianne Oliveira
Universidade Federal de Goiás
Goiânia – Goiás
http://lattes.cnpq.br/6277543465731307

Patrícia Elias Sahium
Universidade Federal de Goiás
Goiânia – Goiás
https://orcid.org/0000-0001-9306-0499

RESUMO: A gestão de resíduos é um desafio em diferentes estabelecimentos, inclusive as escolas. Além do dever de cuidar dos seus resíduos, as escolas têm a responsabilidade de promover a educação ambiental em sua comunidade a ponto de mudar a realidade local. O Projeto Escola Resíduo Zero (PERZ) tem como objetivo promover a gestão integrada de resíduos sólidos de escolas por meio da educação ambiental. O PERZ foi implantado em Goiânia de maio a novembro de 2017, após lançamento e abertura de inscrição a escolas públicas. Das 797 escolas, 62 inscreveram-se, sendo escolhidas 10. Após a seleção, estas foram avaliadas quanto ao nível de conscientização ambiental. Muitas faziam coleta seletiva de parte dos recicláveis, geralmente aqueles de maior valor. Algumas já tinham horta. Houve uma capacitação, para 48 educadores das 10 escolas participantes e mais 2 escolas convidadas. No evento foram compartilhadas teorias sobre gestão de resíduos, avaliação nas escolas, compostagem e orientação para elaboração de projetos. Foi feita a abordagem prática nas oficinas de vermicompostagem e confecção de composteiras de baixo custo com reaproveitamento de baldes de manteiga. Foram entregues os kits de compostagem. Realizaram-se visitas de monitoramento e acompanhamento como forma de reforço e visitas de desenvolvimento de hortas com uso do composto gerado como fechamento do ciclo da matéria orgânica. Durante o projeto as escolas usaram de estratégias lúdicas como teatro, teatro de fantoche, músicas, pinturas, exposição de materiais reciclados, palestras, Dia da Família com distribuição de hortaliças resultantes da colheita nas hortas, mutirão de plantio e manutenção, oficinas de confecção de composteiras, e outras ações, que motivaram alunos e a comunidade escolar a participar. Foi comprovado que a compostagem aliado a técnicas participativas de educação ambiental foi capaz de mudar a realidade problemática dos

resíduos nas escolas servindo como insumos para a produção de alimentos saudáveis.
PALAVRAS-CHAVE: Resíduo zero, educação ambiental, compostagem, resíduo sólido, escola.

ZERO WASTE SCHOOL PROJECT – PERZ (CASE STUDY IN GOIÂNIA)

ABSTRACT: Waste management is a challenge in different establishments, including schools. In addition to the duty to take care of their wastes, schools have a responsibility to promote environmental education in their community in order to change the local reality. The Zero Waste School Project (PERZ) aims to promote the integrated management of waste at schools through environmental education. PERZ was implemented in Goiânia City from May to November of 2017, after launching and opening registration to public schools. From 797 schools, 62 were enrolled which 10 were chosen. After the selection, these were evaluated for their level of environmental awareness. Many of them made sorting of the recyclables, generally those of higher value. Some of them already had a garden. There was a training for 48 educators from the 10 participating schools and 2 other invited schools. At the event, were shared theories on waste management, school evaluation, composting and guidance on project management. The practical approach was taken in the vermicomposting workshop and production of low cost compost bin with the reuse of buckets. Compost kits were delivered. Monitoring and follow-up visits were carried out as a means of reinforcement and visits to the development of gardens with the use of the compost in order to close the organic matter cycle. During the project, the schools used playful strategies such as theater, puppet theater, music, paintings, exhibition of recycled materials, lectures, Family Day with distribution of vegetables resulting from the harvest in the gardens, planting and maintenance task force, workshops for making composters, and other actions that motivated students and the school community to participate. It has been proven that composting combined with participatory techniques of environmental education was able to change the problematic reality of waste in the school used as inputs for the production of healthy food.
KEYWORDS: Zero waste, environmental education, composting, solid waste, school.

1 I INTRODUÇÃO

A gestão de resíduos com projeto de educação ambiental voltado para as escolas visa promover a minimização, reaproveitamento dos resíduos e dar destinações finais ambientalmente adequadas como resultado final. Nesse sentido, o Projeto Escola Resíduo Zero (PERZ) introduziu nas escolas participantes a cultura resíduo zero que propõe mudanças de hábito priorizando o uso indiscriminado dos recursos naturais, o desperdício de água, energia e de materiais e o descarte inadequado de resíduos, coleta seletiva, consumo consciente, reuso e reaproveitamento dos materiais, focando na formação de multiplicadores como forma estratégica de sustentação de suas ações. O projeto trabalhou com os conceitos modernos, que afirmam que “a educação ambiental é uma dimensão educativa crítica que possibilita a formação de um sujeito-aluno cidadão, comprometido com a sustentabilidade ambiental, a partir de uma apreensão e compreensão do mundo

enquanto complexo”(FIGUEIREDO, 2007; JACOBI, 2003; LOUREIRO, 2003 apud DICKMAN e CARNEIRO, 2012).

O conceito de sustentabilidade apoiado na economia circular foi introduzido por meio do estabelecimento do ciclo dos orgânicos desde o consumo de alimentos naturais, destinação de resíduos, compostagem e aplicação do composto para melhoria do solo. Assim agrega ao projeto a prática da horticultura e a promoção da saúde alimentar, por meio do cultivo e do consumo de alimentos frescos produzidos pela comunidade escolar. Acaba por possibilitar uma economia no serviço de limpeza urbana com a descentralização do tratamento dos resíduos que iriam para o aterro sanitário, possibilitando a segregação destes resíduos direto na fonte geradora e o direcionamento dos recicláveis com um maior valor econômico para as cooperativas de catadores.

As escolas enquanto espaço destinado à construção do conhecimento tem o papel fundamental na formação de cidadãos conscientes, participativos socialmente e responsáveis ambientalmente. Ao tratar a gestão de resíduos sólidos como tema integrado no planejamento escolar, possibilita uma maior efetividade no sentido da sustentabilidade, direciona os educadores, por meio da educação ambiental, a oportunidade de prover nos educandos uma percepção ambiental, um maior senso de cidadania, indivíduos munidos de uma maior responsabilidade e crítica socioambiental e um maior empoderamento na proposição de soluções aos problemas ambientais cotidianos.

Ao trabalhar a questão gestão dos resíduos abrangendo toda a cadeia envolvida no processo e principalmente despertando nos alunos o interesse e adesão às práticas e hábitos resíduo zero, o projeto pode formar multiplicadores com potencial de disseminação dos conceitos apreendidos para além do ambiente escolar, pois com a capacitação dos educadores na gestão de resíduos, estes desenvolvem práticas de educação ambiental diariamente levando aos participantes a noção de pertencimento.

O desenvolvimento do projeto ressalta a importância do papel que as escolas desempenham como agentes de socialização, sensibilizando as futuras gerações em temas fundamentais para a sociedade e enquanto unidades geradoras de resíduos sólidos demonstram o potencial que possuem em promover a redução do desperdício.

O Projeto Escola Resíduo Zero foi desenvolvido em Goiânia a partir da consolidação do Projeto Residência Resíduo Zero Goiânia, implementado em 2016 na capital, que levou o conceito da não-geração, redução, reutilização, reciclagem e adequada destinação final dos resíduos sólidos em 100 residências. A partir desse modelo houve a necessidade de ampliar o projeto para rede de ensino do município de Goiânia, subsidiando as escolas de práticas resíduo zero em consonância com a Política Municipal de Educação Ambiental (BRASIL, 1999), Urbana (GOIÂNIA, 2007) e a Política e Plano Municipal de Resíduos Sólidos (GOIÂNIA, 2016), voltado à realidade da comunidade escolar, no sentido de promover mudanças culturais positivas aos envolvidos.

Foi escolhida Goiânia por ser a capital do estado de Goiás sendo, portanto, influência

nos demais municípios, e o desenvolvimento deste projeto em escola se deve ao grande poder de multiplicação que as escolas tem em suas comunidades. Considerando o total de 280.731 alunos e 13.093 docentes e uma população total de 1.466.105 hab (IMB, 2017), tem-se um percentual de 20,04 % desta classe em relação ao total de habitantes, o que chega a representar um alto poder de influência na cidade, onde são gerados cerca de 1,3 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos diariamente.

2 | OBJETIVOS

O objetivo geral do PERZ foi implementar as práticas resíduo zero na rede pública de ensino em Goiânia com foco na compostagem e produção de alimentos naturais, promovendo a educação ambiental e o fechamento do ciclo da matéria orgânica. Foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- **Objetivo estratégico 1**: capacitar os educadores quanto à gestão integrada dos resíduos sólidos nas escolas, por meio do princípio dos 5 R's (Repensar, Recursar, Reduzir, Reutilizar e Reciclar);

- **Objetivo estratégico 2:** acompanhar e dar suporte ao desenvolvimento do PERZ em cada escola selecionada (educadores e comunidade escolar);

- **Objetivo estratégico 3:** desenvolver uma rede de interação com a comunidade escolar, compartilhando informações, práticas e experiências, incentivando novos agentes multiplicadores como estratégia de auto-sustentabilidade, continuidade e expansão do PERZ.

3 | METODOLOGIA UTILIZADA

Primeiramente o PERZ foi implantado por etapas, sendo elas: 1. Inscrição e seleção; 2. Avaliação das escolas; 3. Capacitação dos educadores; 4. Visitas de Monitoramento e Acompanhamento; 5. Visitas de Desenvolvimento; e 6. Encerramento. O PERZ adotou como método o Ciclo dos 7 Passos da Residência Resíduo Zero aplicado às escolas (Figura 1), focado no 5º Passo.



Figura 1 - Manual “7 passos para uma Residência Resíduo Zero”

Fonte: SRZero (2016).

Após a captação do recurso, o planejamento do projeto contou com ações preparatórias ao lançamento e implantação, conforme itens a seguir:

- **PARCERIAS -** Sociedade Resíduo Zero (SRZero) e a Sociedade de Integração e Ação Comunitária OSCIP Vida Melhor, com o apoio de mais de 40 instituições entre elas a Secretaria Estadual de Educação, Cultura e Esporte de Goiás (SEDUCE-GO), a Secretaria Municipal de Educação de Goiânia (SME), o Ministério Público do Estado de Goiás (MP-GO) e mais de 40 voluntários.

- **TREINAMENTOS –** Foram realizadas 3 capacitações aos voluntários (nomeadas de “FurAção”) abordando o processo de compostagem e a fabricação das composteiras de baixo custo a partir de baldes reutilizados que foram entregues às escolas participantes no formato de kits.

- **RECURSOS HUMANOS** - Foram mais de 40 voluntários envolvidos, entre profissionais e estudantes, e ainda atuaram como equipe de apoio na organização de eventos, visitas de acompanhamento e monitoramento, avaliação das escolas, serviços administrativos, de comunicação, de divulgação em redes sociais, de instalação das composteiras e da horta, aplicação do composto e demais atividades de educação ambiental.

- **RECURSOS MATERIAIS** - O principal recurso material utilizado no projeto foram as composteiras de baixo custo em substituição à aquisição das compos-

teiras industrializadas, com redução de cerca de 90% do custo final. A confecção e uso de composteiras com reaproveitamento foi algo inovador ao processo tradicional como pode ser visto nas Figuras 2, 3 e 4.



Figuras 2, 3 e 4 - Kit de Compostagem do Projeto Escola Resíduo Zero Goiânia e processo de confecção

Além do kit, foram utilizados diferentes recursos em cada etapa, dos quais destacam-se: **Check-List** impresso ou *Googleforms*, com uso do smartphone e aplicados nas visitas de monitoramento; **Questionários On-line** utilizados no monitoramento do projeto; e **Questionários de Avaliação dos Eventos** preparados no intuito de conhecer a satisfação dos educadores e obter um *feed-back* para melhoria contínua dos mesmos, incluindo o evento de capacitação.

O Ministério Público do Estado de Goiás (MP-GO) através da assinatura de Termo de Ajustamento de Conduta com empresas que cometeram infrações ambientais, disponibilizou para a execução do projeto o total de R$ 62.000,00 para a execução de 1 ano letivo do projeto, aquisição de materiais, pagamento de honorários de profissionais, combustível, confecção de materiais educativos (cartilha, banner, faixa, adesivos), site, alimentação de redes sociais, dentre outros. Ainda foram feitas parcerias para divulgação do projeto, empréstimo de auditórios e equipamentos de som e imagem, doação de baldes, o que trouxe economias para a execução do projeto.

- **ESTRATÉGIAS DE DIVULGAÇÃO -** foram enviados **convites** e **ofícios** a autoridades e lideranças municipais, estaduais e federais, criação do *site* (www.escolaresiduozero.com.br) do projeto e redes sociais (instagram e facebook), sendo divulgado em oficinas, palestras e exposições para divulgação do projeto em várias instituições. Dentre eles destacam-se: Ação Global e Festival Internacional de Cinema e Vídeo Ambiental – FICA 2017. Nos eventos foram utilizados banners, faixas e camisetas. Houve ainda mídias espontâneas, tendo sido veiculadas várias notícias e realizadas várias entrevistas em rádios, TV, jornais impressos, blogs e sites.

- **MATERIAIS EDUCATIVOS -** No site do projeto, nos eventos de capacitação e nas redes sociais foram disponibilizados os seguintes materiais educativos para melhor preparação do público envolvido no projeto: Manual de Compostagem Doméstica com Minhocas e Cartilha para Plantio de Pequenos Jardins Urbanos (Autoria: Morada da Floresta); Manual 7 Passos para uma Residência Resíduo Zero (Autoria: SRZero – Projeto Residência Resíduo Zero Goiânia); Manual para a Gestão de Resíduo Orgânicos nas Escolas (Autoria: ISWA); Manual de Confecção de Composteiras de Baixo Custo (Autoria: SRZero e OSCIP Vida Melhor – PERZ), Banner Infográfico da Compostagem e Ciclo dos Orgânicos (Autoria: SRZero e OSCIP Vida Melhor – PERZ).

- **INSCRIÇÕES E SELEÇÃO DAS ESCOLAS PÚBLICAS -** As inscrições foram realizadas entre o dia do lançamento do projeto (10/maio/2017 no auditório do MP–GO) e o dia 26/maio/2017, por meio do preenchimento de Formulário de Inscrição no site do projeto contendo perguntas relativas aos dados gerais da escola, seus responsáveis, formação e dados da equipe da escola, ações desenvolvidas, projetos envolvidos, geração e manejo dos resíduos. Os critérios para seleção exigiu que as escolas fossem de diferentes regiões administrativas da cidade, de diferentes níveis e fases de ensino, das 3 esferas de governo, que demonstrassem real interesse em participar, por meio de engajamento com trabalhos: voluntários, campanhas em geral, mutirões e outros projetos similares; e que possuíssem equipes multidisciplinares dispostas a implantar e manter o projeto.

- **VISITAS DE MONITORAMENTO E ACOMPANHAMENTO** - As visitas ocorreram no período de 2 a 11/ago/2017 e tiveram como objetivo monitorar o desenvolvimento das práticas resíduo zero nas escolas, o processo de compostagem e condições de instalação das composteiras através de *Check-list*, entrevista informal, observações dos agentes ambientais, entrega de cartilha e material educativo para a estação de compostagem e também no intuito de sanar eventuais dúvidas e necessidades de ajustes corretivos.

- **ENCERRAMENTO DO PROJETO** - O evento ocorreu em 9/nov/2017, onde as escolas participantes apresentaram seus resultados por meio de vídeos dos melhores momentos de concepção, implantação, operação e manutenção de seus projetos, incluindo os eventos de envolvimento dos alunos e da comunidade escolar. Os educadores e as escolas receberam o certificado de participação do PERZ após completadas todas as etapas.

4 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram alcançados os seguintes resultados em cada uma das etapas.

4.1 Etapa 1 - Inscrição e seleção

Em 17 dias foi possível obter um total de 62 inscrições válidas dentre os 797

estabelecimentos de ensino de Goiânia (IMB, 2017). Em 29/maio/2017 foi divulgado o resultado das 10 escolas selecionadas. No Quadro 1 são listadas as escolas selecionadas que participaram do projeto.

NOME / ENTE DA UNIÃO	ENDEREÇO	RESPONSÁVEL
CMEI Minervina Maria de Sousa (Municipal)	Rua SR 38, APM 18, Setor Recanto das Minas Gerais	Elisvânia da Cunha
CMEI Santa Luzia (Municipal)	Rua UM 2 Qd 2A Lt 36 Setor Urias Magalhães II	Gleyce Souza Silva
Colégio Estadual Dom Abel S.U Integral (Estadual)	Rua 260, N° 510, Setor Leste Universitário	Darylha Euripa Silva Hugues
Colégio Estadual Dona Mariana Rassi (Estadual)	Rua C 67, Quadra 125, Lote 12, Setor Sudoeste	Jessica Martins Machado
Colégio Estadual João Bênnio (Estadual)	Rua JC 65, Jardim Curitiba	Luciana Cristina Sousa Leite
Colégio Estadual Rui Rodrigues (Estadual)	Rodovia GO 403, Km 8, Colônia Santa Marta, Setor dos Funcionários	Katiane De Jesus Do Carmo
Escola de Ensino Especial ASCEP (Municipal Conveniada)	Rua Puccini, N° 145, Jardim Europa	Simone Gomes Marques Takatu
Escola Juscelino Kubitschek de Oliveira (Estadual)	Rua 260, N° 351, Setor Coimbra	José Francisco de Sá Arruda
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Goiás (Federal)	Rua 75, Nº46, Setor Central	Gleice Alves de Sousa
Colégio Lyceu de Goiânia (Estadual)	Rua 21, N° 10, Setor Central	Luciene Rezende Borges

Quadro 1: Lista das escolas públicas de Goiânia selecionadas e participantes do PERZ

No Quadro 1 pode ser observado que dentre as 10 escolas, 3 eram municipais, 6 estaduais e 1 federal, as quais estão identificadas na Figura 5.



Figura 5: Localização das escolas públicas de Goiânia selecionadas para o PERZ

Fonte: Google (2016).

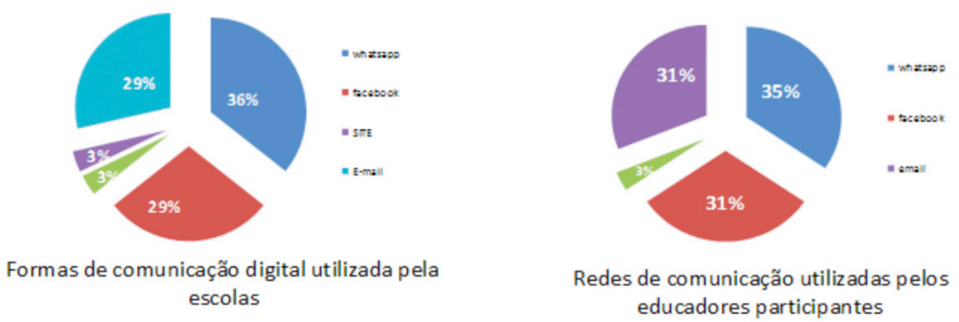
As escolas selecionadas localizavam-se em diferentes regiões da cidade o que favorece a disseminação da cultura resíduo zero ao longo de diferentes partes do território. A experiência também foi vivenciada em diferentes faixas etárias de ensino, desde ensino infantil, passando pelos ensino fundamental 1ª e 2ª fase, até o nível superior, dos 3 entes federativos.

4.2 Etapa 2 - Avaliação das escolas selecionadas

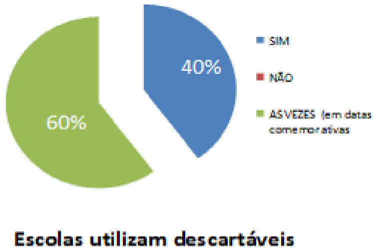
A partir do Formulário de Inscrição foram realizadas visitas de avaliação nas escolas de melhor pontuação, com aplicação de questionários e visitas técnicas. O intuito foi o de verificar o atendimento aos requisitos do Edital de Inscrição, dentro do perfil de escolas concebidas como multiplicadoras. Além do mais, a avaliação teve a preocupação de levantar o estado inicial das instalações educacionais, do comportamento da comunidade escolar frente à gestão dos resíduos sólidos e do nível de percepção de sustentabilidade ambiental das escolas, como pode ser visto nas Figuras de 6 a 21.

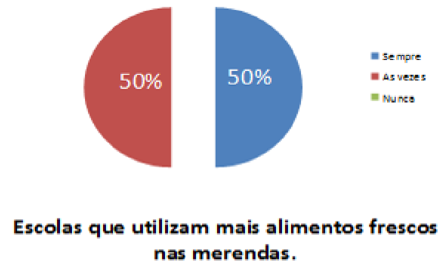


Figuras 6 e 7: Percepção das escolas quanto a identificação de rejeitos e volume de resíduos

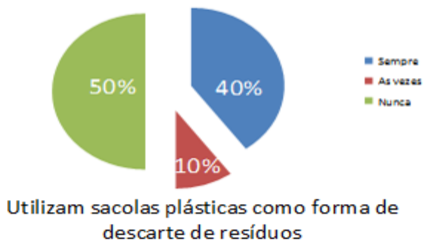


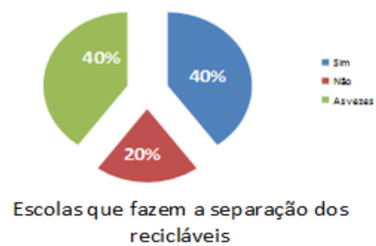
Figuras 8 e 9: Formas de comunicação digital e redes sociais praticadas nas escolas





Figuras 10 e 11: Consumo de descartáveis e alimentos nas escolas



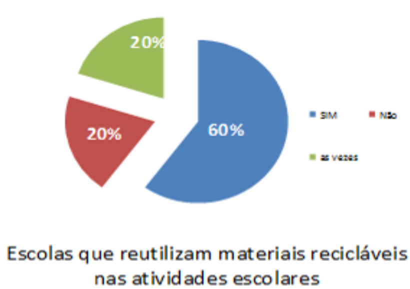


Figuras 12 e 13: Uso de sacolas plásticas e separação de recicláveis nas escolas



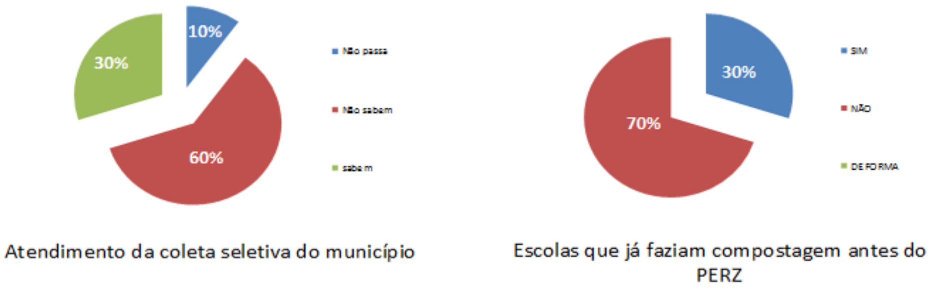


Figuras 14 e 15: Tipos de recipientes e resíduos separados nas escolas





Figuras 16 e 17: Reutilização e destinação de recicláveis nas escolas



Figuras 18 e 19: Atendimento do serviço de coleta seletiva pública e compostagem nas escolas



Figuras 20 e 21: Reaproveitamento de óleo de fritura residual e acondicionamento dos resíduos nas escolas

As avaliações realizadas nas escolas serviram para comprovar o perfil desejado para participação no projeto demonstrando algum tipo de envolvimento com ações ambientais e iniciativas de manejo diferenciado com seus resíduos, ainda que não fosse em 100 % de toda a escola e nem em 100% das situações vivenciadas no dia a dia destas. A partir de então foi possível definir o tipo de conteúdo que foi ministrado na capacitação e forma de apresentação.

4.3 Etapa 3 - Capacitação dos educadores

A capacitação dos educadores aconteceu no Colégio Lyceu de Goiânia, no dia 13/jun/2017, onde foi desenvolvida uma abordagem teórica e prática dos participantes, contando com a presença de 48 educadores das 10 escolas selecionadas, mais 2 convidadas, além do Centro de Recuperação de Dependentes Químicos de Goiás (CREDEQ) (Figuras 22 e 23).



Figuras 22 e 23: Parte teórica e prática do Evento de Capacitação dos educadores das escolas do PERZ

A parte teórica foi ministrada por meio de 4 módulos: Módulo 1 – Gestão integrada de resíduos sólidos em escolas; Módulo 2 – Avaliação das escolas participantes; Módulo 3 – Compostagem de resíduos sólidos orgânicos; e Módulo 4 – Orientação para elaboração do projeto nas escolas. Já a parte prática foi ministrada por meio de uma oficina de confecção de composteiras de baixo custo e operação do processo de vermicompostagem.

4.4 Etapa 4 - Visitas de monitoramento e acompanhamento

Nestas visitas foram distribuídos banners do ciclo da matéria orgânica via compostagem, redistribuído e reorganizado o local das composteiras, tirado dúvidas e verificado locais para a instalação das hortas.

4.5 Etapa 5 - Visitas de desenvolvimento

As ações do PERZ desenvolvidas nas instituições contaram com atividades promovidas pelos educadores envolvendo alunos, com a parceria da ONG Écomamor e voluntários, culminando na implantação de hortas escolares e de composteiras de chão, utilizando o método de pilhas estáticas de aeração passiva para complementar o tratamento dos resíduos sólidos compostáveis que não poderiam ser encaminhados para a composteira de baldes (vermicompostagem). As ações em cada uma das escolas foram as seguintes:

1. **ESCOLA ASCEP:** a primeira unidade educacional a receber a ação de implantação da horta e da compostagem de chão foi a Escola de Ensino Especial ASCEP a qual atende 52 alunos com deficiência onde alguns são internos, ou seja, moram na instituição. As ações contaram com atividades promovidas pelos educadores envolvendo os alunos da instituição, voluntários da ONG Écomamor e do Encontro Nacional Estudantes de Arquitetura (ENEA) que aconteceu em Goiânia, sendo a ação de implantação da horta uma das atividades oferecidas. Foi implantada uma horta do tipo mandala com acessibilidade para cadeirantes e na ocasião, também foi instalada pelos gestores do PERZ, uma composteira de chão para auxiliar no tratamento da maior parte dos resíduos orgânicos da instituição e fornecer insumos para a horta que estava sendo implementada (Figuras 24, 25 e 26).



Figuras 24, 25 e 26: Ação na Escola ASCEP

2. **CENTRO MUNICIPAL DE EDUCAÇÃO INFANTIL (CMEI) MINERVINA MARIA DE SOUSA:** foi a segunda unidade a ter as ações de revitalização da horta implantada e atende 198 crianças de até 4 anos de idade. As professoras desenvolveram várias atividades incluindo teatro de fantoches com a criação de mascotes (Seu Minhoco e Dona Minhoca) e até a criação de uma música no estilo rap foi composto para cantar com as crianças. O PERZ foi apresentado à comunidade e aos pais dos alunos no “Dia da Família”, um evento que acontece periodicamente na escola. Nesse dia foi ministrada a oficina de compostagem para os educadores e pais de alunos, sorteio de brindes, ampliação da horta com a ONG Écomamor e os pais de alunos que se inscreveram como voluntários e o encerramento, com um almoço oferecido aos participantes, sendo que todo resíduo compostável gerado foi encaminhado à compostagem (Figuras 27, 28 e 29).



Figuras 27, 28 e 29: Ações no CMEI Minervina Maria de Sousa

3. **CMEI SANTA LUZIA:** atende 122 crianças em tempo integral, as atividades do PERZ se iniciaram com a oficina ministrada aos educadores e instalação da estação de compostagem e composteira de chão, e revitalização da horta com apoio dos voluntários da ONG Ecomamor (Figuras 30, 31 e 32).



Figuras 30, 31 e 32: Ações no CMEI Santa Luzia

4. **COLEGIO DOM ABEL SU**: atende 200 alunos em tempo integral. As ações desenvolvidas pelos educadores incluíram o tratamento dos resíduos orgânicos e a vermicompostagem no projeto pedagógico que conta com disciplinas de agroecologia. Também foi instalada na escola a composteira de chão para ampliar o tratamento dos resíduos orgânicos e a produção de húmus a ser utilizado na horta revitalizada (Figuras 33, 34 e 35).



Figuras 33, 34 e 35: Ações no Colégio Dom Abel SU

5. **COLEGIO ESTADUAL DONA MARIANA RASSI**: atende 230 alunos e pratica vivência em horta com o "Projeto Meio Ambiente Minha Escola Por Inteiro". O PERZ veio para complementar os projetos ambientais desenvolvidos e fortalecer as atividade de gestão de resíduos (Figuras 36, 37 e 38).



Figuras 36, 37 e 38: Ações no Colégio Estadual Dona Mariana Rassi

6. **COLEGIO ESTADUAL JOÃO BÊNIO**: atende 605 alunos divididos nos 3 turnos. Para introdução do PERZ na escola foi realizado uma apresentação e oficina de compostagem com fabricação de composteiras de balde (vermicompostagem) e oficina de preparação de mudas com os alunos (Figuras 39, 40 e 41).



Figuras 39, 40 e 41: Ações no Colégio Estadual Dona Mariana Rassi

7. **COLEGIO ESTADUAL JUSCELINO KUBTISCHEC**: possuía um projeto de horta e uma forma de compostagem de chão já desenvolvida, atendendo 152 alunos em tempo integral. O PERZ veio para complementar os projetos ambientais e fortalecer a gestão de resíduos (Figuras 42, 43 e 44).



Figuras 42, 43 e 44: Ações no Colégio Estadual Juscelino Kubtischec

8. **COLEGIO ESTADUAL RUI RODRIGUES**: atende 215 alunos nos 3 turnos e já possuía o projeto de horta que foi ampliada no dia 08/out/2017. As educadoras trabalharam a vermicompostagem com os alunos e a implantação da coleta seletiva, impulsionando a aplicação do adubo formado no cultivo e desenvolvimento da horticultura (Figuras 45, 46 e 47).



Figuras 45, 46 e 47: Ações no Colégio Estadual Rui Rodrigues

9. **INSTITUTO FEDERAL DE GOIÁS (IFG)**: onde as ações envolveram 25 voluntários na instalação da horta em 29 de julho de 2017, com a coordenação dos cursos Técnico em Cozinha (EJA) e Bacharelado em Turismo. A horta tem por finalidade atender o Laboratório Gastronômico com o objetivo de diminuição de gastos com materiais a serem utilizados, como por exemplo as hortaliças, subsidiando as aulas de gastronomia, além de promover a doação para a comunidade escolar e aplicar práticas resíduo zero (Figuras 48, 49 e 50).



Figuras 48, 49 e 50: Ações no Instituto Federal de Goiás (IFG)

10. **INSTITUTO FEDERAL DE GOIÁS (IFG):** onde aconteceu a Capacitação dos Educadores.

Com o PERZ foram atendidos cerca de 2.000 alunos nas 10 escolas participantes, tendo sido implantadas 2 hortas e revitalizadas outras 5. Com a demanda espontânea 5 escolas também implantaram as composteiras de chão (método de pilhas estáticas) além da vermicompostagem nos baldes.

Como medida de reforço para a consolidação do PERZ foi firmada uma parceria com o Serviço Nacional de Aprendizagem Rural (SENAR) para a promoção de um curso aos participantes acerca do plantio agroecológico e do desenvolvimento de hortas urbanas.

4.6 Etapa 6 - encerramento do projeto

Após a implantação do projeto nas escolas, as mesmas apresentaram o resultado de suas ações no Seminário de Encerramento do PERZ como forma de: comprovar o compromisso firmado com as entidades gestoras do projeto, troca de conhecimento e experiência entre os participantes, inspiração de outras escolas que não participaram do projeto mas conheceram o seu desenvolvimento por meio deste evento. No evento houve: coffee-break pra receber o público; montagem de mesa com autoridades para dar suporte e trazer mais públicos ao evento e divulgação para influenciar as políticas públicas; apresentação de palestra dos resultados do projeto: desde a concepção, passando por seu desenvolvimento, até a conclusão; e apresentação de vídeos de 2 a 5 min de cada escola participante. Neste evento participaram 5 escolas apresentando o vídeo de seus resultados. O Certificado foi entregue no dia do encerramento e das demais em outro momento. Depois desta edição ainda participaram 8 escolas de Goiânia e 5 de Jandaia em 2019, e em 2020 mais uma escola particular aderiu ao PERZ, com mais interesses e ampliações para outros municípios do interior.

5 I CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que foi extremamente positivo a implantação de um projeto multidisciplinar envolvendo diferentes áreas do conhecimento, atores e parceiros, mesclando conhecimento teórico e prático, com aplicação no cotidiano

da escola como forma estratégica de resolução de problemas da própria comunidade, no caso, os resíduos sólidos, a fome e a desnutrição.

Foi importante implantar o PERZ por meio de diferentes estratégias, em cada escola, de acordo com a faixa etária dos alunos. Dentro dos projetos políticos pedagógicos das escolas participantes, houve atividades de apoio como o teatro, a música e brincadeiras lúdicas. O envolvimento familiar foi fundamental para a implantação do PERZ e uma das estratégias apresentada à comunidade e aos pais dos alunos foi o "Dia da Família", o que favoreceu para ampliação de multiplicadores e da abrangência do projeto, incorporado no projeto político pedagógico da escola que conta ainda com a disciplina de agroecologia. Ao separar os orgânicos dos rejeitos, pode-se verificar a redução significativa ou até mesmo a não geração de chorume nos resíduos que vão para o aterro. Observou-se que as escolas que já faziam coleta seletiva, passaram a separar mais quantidades de recicláveis e com melhor qualidade conforme relatos dos participantes.

A produção do húmus líquido (biofertilizante) economiza água de irrigação em cerca de 10%, visto que o material deve ser diluído na proporção de 1:10 em água, além de prover os nutrientes necessários ao desenvolvimento das culturas, assim como o uso e a aplicação do húmus sólido que ao reter a umidade no solo economiza a quantidade de água por irrigação e o número de vezes necessárias para irrigar, devolvendo ou melhorando a qualidade do solo. Comprovou-se que a compostagem pode ser utilizada como uma importante ferramenta de educação ambiental, visto o envolvimento da comunidade escolar e dos próprios alunos e professores desde a separação dos resíduos, a própria alimentação de resíduos orgânicos na composteira, a coleta do húmus, a aplicação no solo, o plantio das hortaliças até a colheita e consumo dos alimentos, o que motivou os participantes a fecharam o ciclo da matéria orgânica na própria escola.

Conclui-se que a inclusão dessa estratégia nas propostas escolares de educação ambiental é muito útil e ajuda a mobilizar a comunidade escolar servindo de exemplo pra estabelecimento de ensino de todos os níveis e em diferentes regiões. O trabalho realizado de forma compartilhada entre os diferentes níveis de governo, na resolução de problemas locais, serve de modelo positivo para outras regiões do estado e do país ao colocar em prática o pensar global e agir local.

Percebe-se que o Projeto Escola Resíduo Zero aplicado ao ensino público de Goiânia, tem sido um avanço no segmento educacional, servindo como um case de sucesso para as demais escolas. O que comprova que o projeto terá continuidade é o envolvimento da comunidade escolar por meio da assimilação das práticas resíduo zero (consumo consciente, coleta seletiva, reciclagem, compostagem, destinação adequada de resíduos e formação de redes de multiplicadores). A instalação de composteiras e da horta escolar são estratégias que dificultam a paralisação ou desistência do projeto por se tratar de um bem imaterial valorizado pelos docentes, alunos e familiares.

É fundamental a aceitação da escola ao conceito de gestão compartilhada e controle

social, onde a escola, por meio de outros parceiros, introduzem atividades correlacionadas à gestão e educação ambiental, trazendo mais multidisciplinaridade aos projetos e envolvimento de todo o tipo de público.

O poder de multiplicação do segmento educacional tem revelado que o trabalho com a comunidade escolar aliado a projetos de gestão de resíduos (coleta seletiva e compostagem) e agricultura urbana pode fazer com que o município alcance as metas traçadas pelas Políticas Nacional, Estadual e Municipais de Saneamento Básico (BRASIL, 2007) e Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), a fim de que o meio ambiente seja protegido e a população tenha mais qualidade de vida.

REFERÊNCIAS

BRASIL. *Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.* Brasília, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 6/nov/20.

________. *Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Institui a Política Nacional de Saneamento Básico*. Brasília, 2007. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm. Acesso em: 5/jun/15.

_______. *Lei nº 9.795, de 27 de abril de 1999. Institui a Política Nacional de Educação Ambiental*. Brasília, 1999. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9795.htm. Acesso em: 5/jun/15.

DICKAMNN, Ivo; CARNEIRO, Sônia Maria Marchiorato. *Paulo Freire e Educação Ambiental: contribuições a partir da obra Pedagogia da Autonomia.* R. Educ. Públ. Cuiabá, v. 21, n. 45, p. 87-102, jan./abr. 2012. Disponível em: *http://periodicoscientificos.ufmt.br/ojs/index.php/educacaopublica/article/viewFile/334/302. Acesso em: 4 maio 2018.*

GOIÂNIA. *Lei nº 171, de 29 de maio de 2007. Institui o Plano Diretor de Goiânia*. Goiânia, 2007. Disponível em: http://www.goiania.go.gov.br/download/legislacao/PLANO_DIRETOR_DO_MUNICIPIO_DE_GOIANIA_2007.pdf. Acesso em: 5/jun/15.

________. *Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de Goiânia*. Goiânia, 2016. Disponível em: http://pmgirsgoiania.blogspot.com.br/. Acesso em: 1/mar/16.

GOOGLE. *Imagem de satélite de Goiânia*. 2016.

IMB. Instituto Mauro Borges de Estatísticas e Estudos Socioeconômicos. SEGPLAN. Secretaria de Estado de Gestão e Planejamento. Governo do Estado de Goiás. *Perfil dos Municípios Goianos – Goiânia.* 2017. Disponível em: http://www.imb.go.gov.br/perfilweb/perfil_bde.asp. Acesso em 4 abr. 2018.

SRZero. Sociedade Resíduo Zero. *Projeto Residência Resíduo Zero Goiânia – Relatório Final.* Goiânia, 2016. 45 p. Disponível em: https://drive.google.com/open?id=0BzcB4pg-unyoNEt3bVhOSktOZUE. Acesso em: 13 dez. 2016.

CAPÍTULO 12

CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS EM ATERROS: IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE HUMANA

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 28/09/2020

Lúrian Sâmia de Lacerda Ferreira
Programa de Pós-Graduação em Biociências; Universidade Federal do Oeste do Pará
Santarém – Pará
http://lattes.cnpq.br/0244835187340289

Luze Daiane da Silva Pereira
Programa de Pós-Graduação em Biociências; Universidade Federal do Oeste do Pará
Santarém – Pará
http://lattes.cnpq.br/8481063545047616

Ruy Bessa Lopes
Universidade Federal do Oeste do Pará
Santarém – Pará
http://lattes.cnpq.br/4195469692527946

RESUMO. Este trabalho traz uma revisão da literatura abordando os principais impactos da destinação final inadequada de resíduos sólidos, principalmente, em relação aos seguintes metais tóxicos: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Mercúrio (Hg) e Zinco (Zn). O crescimento populacional, de modo geral, ocasiona o aumento da geração de resíduos sólidos, sejam eles de natureza doméstica ou industrial, de atividades econômicas ou de lazer. O descarte irregular desses resíduos pode acarretar problemas ambientais, e, consequentemente, de saúde, trazendo agravos principalmente à população residente próximo a zonas contaminadas. Para tanto, torna-se fundamental um planejamento adequado para a destinação desses resíduos, a fim de prevenir e diminuir efeitos de contaminantes como os metais tóxicos.

PALAVRAS-CHAVE: Metais tóxicos; aterros; meio ambiente; saúde humana.

CONTAMINATION BY TOXIC METALS IN LANDFILLS: IMPACTS ON THE ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH

ABSTRACT. This paper presents a review of the literature addressing the main impacts of improper disposal of solid waste, mainly in relation to the following toxic metals: Cadmium (Cd), Lead (Pb), Copper (Cu), Chromium (Cr), Manganese (Mn), Mercury (Hg) and Zinc (Zn). Population growth generally leads to increased solid waste generation, whether domestic or industrial, economic or leisure activities. Irregular disposal of these wastes can cause environmental problems and, consequently, health problems, mainly causing harm to the resident population near contaminated areas. Therefore, proper planning for the disposal of these residues is essential, in order to prevent and reduce the effects of contaminants such as toxic metals.

KEYWORDS: Toxic metals; landfills; environment; human health.

1 I INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas socioambientais atuais consiste na disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos, agravado pelo crescimento populacional e no

aumento do consumo, elevando a geração desses resíduos (MILHOME *et al*., 2018). No Brasil, as unidades inadequadas de disposição de resíduos, chamadas de lixões, estão presentes em todas as regiões do país e receberam mais de 80 mil toneladas de resíduos por dia, com mais de 40% do montante anual, (ABRELPE, 2017).

O chorume, produto da decomposição dos resíduos sólidos (RS), é composto de diversas substância tóxicas, dentre estas os metais tóxicos Cádmio, Chumbo, Cobre, Crômio, Mercúrio, Níquel e Zinco (CAVALLET *et al*., 2013). Os metais tóxicos reagem com outros compostos, lhes dando as propriedades de biomagnificação e bioacumulação, além de durabilidade no ambiente, causando alterações metabólicas e danos aos sistemas biológicos dos seres vivos.

Deste modo, é importante o conhecimento das concentrações desses metais no ambiente para evitar efeitos deletérios ao meio e à saúde humana consequentes da destinação inadequada de RS.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo se caracteriza como uma pesquisa bibliográfica. Os dados foram coletados através do levantamento das produções científicas produzidas entre os anos de 2007 a 2018, com abrangência espacial mundial. A busca bibliográfica foi realizada utilizando-se como descritores as palavras: “groundwater contamination by toxic metals from landfills” e “groundwater contamination by heavy metals from landfills”.

Para a organização das informações, contidas nas publicações científicas encontradas, foi utilizada a leitura flutuante dos resumos dos trabalhos, identificando-se o objeto, os objetivos do estudo e os resultados do mesmo. Para a delimitação quanto ao tema estudado, foi realizada uma leitura inicial a qual permitiu filtrar os dados a serem coletados, o que permitiu a confecção do quadro de concentrações dos metais tóxicos que posteriormente seriam comparadas com os limites estabelecidos pela legislação brasileira.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resolução CONAMA 496/2008 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e informa os Valores de Referência de Qualidade (VRQ). O Quadro 1 apresenta Valores de Referência de Qualidade (VRQ) adotados no território brasileiro.

COMPOSTO	Cadmio (Cd)	Chumbo (Pb)	Crômio (Cr)	Cobre (Cu)	Mercúrio (Hg)	Níquel(Ni)	Zinco (Zn)
Água Subterrânea (µg/L)	5	10	50	2000	1	20	5000

Quadro 1- Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Brasil

Fonte: Adaptado CETESB (2014)

O Quadro 2 mostra as concentrações de metais em águas subterrâneas em diferentes localidades (Laos, Brasil, Argentina, Filipinas e Nigeria). O chumbo, juntamente com o mercúrio e o cádmio, faz parte do grupo dos metais pesados aos quais são associados os maiores riscos para a saúde pública, pois são elementos tóxicos acumulativos dentro da cadeia trófica. Esses metais estão com valores acima nos países de Laos, Argetina, Nigéria, Filipinas e Brasil. No caso do Chumbo, o alto teor nas águas subterrâneas é preocupante, porque sua intoxicação para o organismo humano traduz-se por alterações clínicas, doenças neurodegenerativas; além disso, o Cadmio é um metal de elevado potencial tóxico e seu consumo em excesso pode provocar disfunção renal, hipertensão, arterosclerose, inibição no crescimento e câncer (Beck et al, 2010).

Laos foi o único país com concentração de Crômio acima do Valor Máximo Permitido. Embora o Crômio não seja considerado um elemento tóxico ao organismo humano, se consumido em excesso pode causar problemas adversos pelo fato de ser altamente cancerígeno (Beck et al, 2010).

COMPOSTO	MATRIZ	LOCAL	UNIDADE	CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA ± DESVIO PADRÃO	REFERÊNCIA
Cádmio (Cd)	Águas Subterrâneas	Laos	µg/L	Não Detectado	(VONGDALA, 2018)
		Brasil	µg/L	Não Detectado	(ROWE JÚNIOR, 2007)
		Argentina	µg/L	0,14	(FERNANDÉZ ET AL., 2014)
		Filipinas	µg/L	4,2 ± 1,4	(GALARPE & PARILLA, 2014)
		Nigeria	µg/L	10 ±10	(MAJOLAGBE et al., 2017)
Chumbo (Pb)	Águas Subterrâneas	Laos	µg/L	Cheia - 50 ± 20 Seca - 60 ± 13	(VONGDALA, 2018)
		Brasil	µg/L	Não Detectado	(ROWE JÚNIOR, 2007)
		Argentina	µg/L	19,6	(FERNANDÉZ ET AL., 2014)
		Filipinas	µg/L	31,1 ± 10,8	(GALARPE & PARILLA, 2014)
		Nigeria	µg/L	1	(MAJOLAGBE et al., 2017)
Crômio (Cr)	Águas Subterrâneas	Laos	µg/L	Cheia - 60 ± 10 Seca - 80 ± 20	(VONGDALA, 2018)
		Brasil	µg/L	Não Detectado	(ROWE JÚNIOR, 2007)
		Argentina	µg/L	5,47	(FERNANDÉZ ET AL., 2014)
		Filipinas	µg/L	12,4 ± 6,9	(GALARPE & PARILLA, 2014)
Cobre (Cu)	Águas Subterrâneas	Laos	µg/L	Cheia - 10 ± 11 Seca - 4 ± 10	(VONGDALA, 2018)
		Brasil	µg/L	10	(ROWE JÚNIOR, 2007)
		Filipinas	µg/L	63,1 ± 70,2	(GALARPE & PARILLA, 2014)
		Nigeria	µg/L	90 ± 40	(MAJOLAGBE et al., 2017)
Mercúrio (Hg)	Águas Subterrâneas	Brasil	µg/L	1,33	(ROWE JÚNIOR, 2007)
Níquel (Ni)	Águas Subterrâneas	Laos	µg/L	Cheia - 10 ± 10 Seca - Não Detectado	(VONGDALA, 2018)
		Brasil	µg/L	Não Detectado	(ROWE JÚNIOR, 2007)
		Nigeria	µg/L	30 ± 20	(MAJOLAGBE et al., 2017)
Zinco (Zn)	Águas Subterrâneas	Laos	µg/L	Cheia - Não Detectado Seca - Não Detectado	(VONGDALA, 2018)
		Brasil	µg/L	65	(ROWE JÚNIOR, 2007)
		Argentina	µg/L	58,67	(FERNANDÉZ ET AL., 2014)
		Nigeria	µg/L	820 ± 700	(MAJOLAGBE et al., 2017)

Quadro 2 – Concentrações de Metais Tóxicos em diferentes matrizes de locais diferentes

Fonte: Autora (2019)

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da revisão de literatura realizada, percebe-se que ocorrem muitos efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana consequentes do descarte inadequado dos resíduos. A geração de resíduos e o descarte desses é inevitável, principalmente no capitalismo, onde há grade produção e consumo de bens, duráveis ou não. No entanto, a grande maioria dos impactos negativos pode ser minimizada ou eliminada mediante gerenciamento e disposição final adequada respeitando à legislação vigente, evitando que haja conflito com outras legislações ambientais.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. Edição Especial: 15 anos. São Paulo: Abrelpe 2017.

Beck, M. H.; Korf, E. P.; Santos, V. R. dos; Thomé, A.; Escosteguy, P. A. V. **Monitoramento das águas subterrâneas e lixiviado do Local de Disposição dos Resíduos Sólidos Urbanos do Município de Passo Fundo - RS**. REGA – Vol. 7, no. 1, p. 29-44, jan./jun. 2010

CAVALLET, L. E.; DE CARVALHO, S. G.; FORTES NETO, P.; **Metais pesados no rejeito e na água em área de descarte de resíduos sólidos urbanos**. Revista Ambiente e Água, 2013, 8, 229 p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 396, de 03 de abril de 2008.**

FERNÁNDEZ, D. S.; PUCHULU, M. E.; GEORGIEFF S. M. **Identification and assessment of water pollution as a consequence of a leachate plume migration**

from a municipal landfill site (Tucumán, Argentina). *Environmental Geochemistry and Health,* 2014**,** *36*, 489-503. DOI: 10.1007/s10653-013-9576-1.

GALARPE, V. R. K. R.; PARILLA, R. **Analysis of Heavy Metals in Cebu City Sanitary Landfill, Philippines**. Journal of Environmental Science and Management 17(1): 50-5. 2014. ISSN 0119-1144.

MAJOLAGBE, O. A.; ADEYI, A. A.; OSIBANJO, O.; ADAMS, A. O; OJURI, O. O.. **Pollution vulnerability and health risk assessment of groundwater around an engineering Landfill in Lagos, Nigeria**. Chemistry International. 2017. 3. 58-68.

MILHOME, M. A. L., HOLANDA, J. W. B., DE ARAÚJO NETO, J. R.; DO NASCIMENTO, R. F. Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (1), 59-72 p. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/. Acesso em: 01 de novembro de 2019.

ROWE JÚNIOR, E. DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DA ÁREA DO ATERRO SANITÁRIO DO MUNICÍPIO DE CASCAVEL – PR. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. Unioeste**.** 2007. 78 p.

VONGDALA, N.; TRAN, H. D.; XUAN, T. D.; TESCHKE, R.; KHANH T. D. **Heavy Metal Accumulation in Water, Soil, and Plants of Municipal Solid Waste Landfill in Vientiane, Laos**. Int J Environ Res Public Health. 2019. 16(1): 22. Publicação online.

CAPÍTULO 13

EFEITO DO PH NA LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS DA AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO

Data de aceite: 04/01/2021

Luanna Di Mario Rocha
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa – Paraná
http://lattes.cnpq.br/6791349124309468

Maria Magdalena Ribas Döll
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa – Paraná
http://lattes.cnpq.br/5397443465043560

Lilian Tais de Gouveia
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa – Paraná
http://lattes.cnpq.br/5280016164692028

RESUMO: O aumento da industrialização levou a maior exploração dos recursos naturais e descuido no descarte de resíduos, ampliando questões sobre a contaminação ambiental. A areia descartada de fundição (ADF) é um resíduo gerado em grande quantidade na indústria de metais e se torna um passivo ambiental quando descartado. Nessas condições, através do processo de lixiviação, os compostos dos resíduos são solubilizados e levados para o solo e lençóis freáticos próximos. Portanto, o objetivo foi analisar a influência dos pH (3,5, 7,0 e 10,0) na liberação de sulfatos, cor e turbidez na água pela lixiviação (método 1) e solubilização (método 2) dos agregados. O material foi submerso em água por 24 horas (lixiviação) e por aproximadamente 84 horas (solubilidade) sendo o sobrenadante analisado quanto ao pH, condutividade elétrica, acidez, alcalinidade, DQO, sulfatos, cor e turbidez. Realizou-se a caracterização física e de composição química dos materiais por meio de análise granulométrica, FRX, DRX e FEG. Quando analisadas, a cor e a turbidez tiveram seus valores máximos no pH alcalino quando comparado com a água de controle. No método 1 a cor chegou a 2,0 uH e a turbidez 6,4 uT, sendo esse valor acima do limite de 5,0 uT, estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde. Para o sulfato os valores máximos foram obtidos no pH ácido. No método 1 o maior valor de sulfato foi 69,5 mg L^{-1} e no método 2 foi 50,6 mg L^{-1}, posto que ambos não excederam os limites da portaria (250 mg L^{-1}) esse parâmetro apresentou valores não preocupantes. Conclui-se que o aumento do pH gerou maior cor e turbidez em ambos os métodos e que a ADF se enquadrou em resíduo não contaminante pelos parâmetros analisados.

PALAVRAS-CHAVE: ADF; contaminação ambiental; processo de lixiviação; solubilização.

PH EFFECT ON THE LEACHING AND SOLUBILITY OF FOUNDRY SAND COMPOUNDS

ABSTRACT: With the industrialization increase, the exploration of the natural resources grew along with the careless waste disposal, expanding the environmental contamination issue. The Foundry Waste Sand (FWS) is produced in a major amount in the metal industry and became an environmental liability when discarded. Due to those conditions and through the leaching process the compounds in the waste are solubilized and carried to the soil and near groundwaters. Therefore, the goal was to analyze

the pH (3,5, 7,0 e 10,0) influence on the release of sulfates, colour and turbidity in the water through leaching (1st method) and solubilization (2nd method) of the aggregates. The material was immerse in water for 24 hours (leaching) and for about 84 hours (solubility) being the supernatant analysed concerning pH, electric conductivity, acidity, alkalinity, COD, sulfates, colour and turbidity. The physical characterization and the chemical composition of the materials were made through the particle size analyses, XRF, XRD and FEG. When analyzed, the colour and turbidity had its higher values at the alkaline pH when compared to the control water. In the 1st method the colour reached the value of 2.0 uH and the turbidity of 6.4 uT, this being above the limit of 5.0 uT established by Consolidation Ordinance No. 5 of the Ministry of Health. For the sulfates, the maximum values were obtained in the acid pH. In the 1st method, the higher value was 69. 5 mg L^{-1} and in the 2nd method was 50.6 mg L^{-1}, since both did not exceed the consolidation limits (250 mg L^{-1}) this parameter presented non-worrying values. It follows that the increase of the pH resulted in higher colour and turbidity in both methods and that the WFS was fitted as a non-contaminating waste by the analyzed parameters.
KEYWORDS: WFS; Environmental Contamination; Leaching process; Solubilization.

1 I INTRODUÇÃO

Estima-se que para uma tonelada de metal fundido gere-se em torno de uma tonelada de Areia Descartada de Fundição (ADF), a qual é utilizada no processo de moldagem de metais. Nesse processo, o metal líquido é vertido dentro da cavidade dos moldes e após solidificar, os moldes são submetidos a ação vibratória resultando no desprendimento da peça. Após alguns usos a areia perde propriedades fundamentais para seu bom desempenho como molde, ocasionando seu descarte, que de acordo com a NBR 11.174, pode ser feito em aterros industriais desde que sejam seguidas as condições gerais estabelecidas pela norma. Entretanto, o material além de ser gerado em grandes quantidades apresenta frequentemente contaminação por arsênio, cádmio, chumbo, fenóis, mercúrio, sódio e outras impurezas advindas do processo ao qual ele é submetido (ABNT, 1990; DA SILVA *et al.*, 2011).

De acordo com Siddique *et al.* (2010), em aterros os materiais podem passar pelo processo de lixiviação, sendo que o resultado desse processo é o lixiviado, um líquido com material suspenso e dissolvido que se caracteriza por ter água como base e ter quatro grupo de contaminantes: matéria orgânica dissolvida (álcoois, ácidos, aldeídos, açúcares de cadeira curta, etc.), macro componentes inorgânicos (cátions e ânions comuns, como sulfatos, cloretos, ferro, alumínio, zinco e amônia), metais pesados (Pb, Ni, Cu e Hg) e compostos orgânicos xenobióticos, como orgânicos halogenados. Os riscos provenientes desse processo podem ser minimizados pela elaboração e desenvolvimento de aterros com materiais geológicos, geotêxtis ou argilas impermeáveis.

O lixiviado resultante da ADF pode conter compostos orgânicos e poliaromáticos (30% naftaleno), incluindo fenóis, formaldeídos, metais e óleos minerais. Nas análises presentes na literatura os níveis de metal encontrados no lixiviado da ADF foram abaixo dos

limites de detecção, exceto quando usado o método TCLP (*toxicity characteristic leaching procedure* – procedimento de caracterização da toxicidade do lixiviado), onde o lixiviado teve altas concentrações de cobre (122 mg L^{-1}), chumbo (48 mg L^{-1}) e zinco (141 mg L^{-1}), todos acima do limite (máx. 5 mg L^{-1}) (SIDDIQUE *et al.,* 2010).

Segundo Penkaitis e Sígolo (2012), a disposição em aterros de materiais da indústria, como a ADF podem causar contaminação direta do solo e dos lençóis freáticos devido à presença de metais agregados a sua composição no processo de fundição. De acordo com os autores nenhum elemento tóxico foi encontrado na ADF acima dos limites estipulados. Ao analisar a concentração desses elementos no lençol freático próximo ao aterro, os resultados foram inferiores aos limites de detecção. As concentrações acima dos limites regulatórios encontradas na água do lençol freático após o aterro foram ferro (máx. 0,30 mg L^{-1}), manganês (0,10 mg L^{-1}) e selênio (0,01 mg L^{-1}), indicando que a disposição da ADF impactou a área estudada.

Por mais que o resíduo não tenha sido considerado perigoso, é importante ressaltar que a presença desses elementos tóxicos, mesmo que em baixas concentrações, em lençóis freáticos pode comprometer a área do aterro e a contaminação à longo prazo de águas usadas para consumo em locais próximos ao depósito do resíduo. Outro ponto destacado pelos autores, é que a atual metodologia de classificação dos resíduos considera o potencial poluidor destes com base em ensaios laboratoriais com condições controladas. Entretanto, quando o resíduo é exposto a alterações climáticas e físico-químicas, seus constituintes tendem a reagir com os elementos presentes na área de depósito apresentando risco. Poucos estudos investigam os impactos ambientais desse tipo de resíduo à longo prazo, visto que no passado não havia preocupação com sua correta disposição considerando os riscos de liberação de contaminantes (PENKAITIS e SÍGOLO, 2012).

Por mais que existam incentivos, como a NBR 15.702 (ABNT, 2009), os usos são poucos se comparado ao volume de resíduo gerado pelas fundições, e de acordo com Santos *et al.* (2016) é necessário estabelecer metodologias eficazes para o aproveitamento da ADF na engenharia civil através de trabalhos científicos. Portanto, para afirmar sobre seu potencial de contaminação é necessário que a ADF seja submetida aos ensaios de lixiviação e solubilidade, e após análise ter seus resultados comparados com os limites estabelecidos. Isto posto, este trabalho visa, por meio de análises laboratoriais e revisão de literatura técnica avaliar o comportamento do material por meio de ensaios normatizados de solubilidade e lixiviação considerando o efeito da variação do pH na liberação de sulfatos, cor e turbidez na água.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento e Instalações Hidráulicas, Laboratório de Pavimentação, Laboratório de Recursos Hídricos e no

Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMu), na Universidade Estadual de Ponta Grossa – Campus Uvaranas.

2.1 Preparo dos resíduos utilizados

O resíduo utilizado nessa pesquisa (Figuras 1A e 1B) era proveniente de uma empresa de consultoria e serviços ambientais do município de Ponta Grossa. O material foi passado por um repartidor de amostras para obter uma amostra significativa para o estudo. Depois foi levado à estufa (100°C ± 15°C) para remover a umidade de parte das amostras.



Figura 1 – A e B: Areia Descartada de Fundição (ADF).

Fonte: os autores.

2.2 Caracterização física e química

Após a secagem da amostra efetuou-se o preparo de acordo com as metodologias propostas. Foram analisadas a granulometria (EM-083 (DNER, 1998)), densidade real (ME-084 (DNER, 1995)) e teor de umidade (ME-192 (DNER, 1997)), com 2 repetições para cada propriedade física. Outra análise para caracterização física foi a microscopia eletrônica de varredura (FEG) executada em um microscópio eletrônico (Tescan, modelo Mira 3).

Realizou-se também a caracterização da composição química da ADF pela análise de fluorescência de raios-X (FRX), feita num espectrômetro (Rigaku, modelo Primus II) e pela análise da difração de raios-X (DRX), com um difratômetro (Rigaku, modelo Ultima IV). Para FEG, FRX e DRX foi utilizada a amostra passante na peneira de abertura 0,075 mm.

2.3 Ensaio de lixiviação (método 1)

Para a caracterização físico-química, a ADF foi submetida ao ensaio de lixiviação (método 1) adaptado de Mikami (2017). O material foi submerso em água de abastecimento

com proporção constante em volume de 1:5 (água:agregado), determinada em ensaios prévios, utilizando-se 548,6 g de amostra de ADF para 1,1 L de água. Depois disso variou-se o pH entre as amostras de acordo com cada tratamento. Como parâmetro de controle utilizou-se água de abastecimento e a coleta de amostras foi realizada 24 horas após a incubação do material em água e em temperatura ambiente. Os tratamentos utilizados foram: ADF e água de abastecimento com pH ≈ 3,5; ADF e água de abastecimento com pH ≈ 7,0; ADF e água de abastecimento com pH ≈ 10,0; água de abastecimento com pH ≈ 3,5; água de abastecimento com pH ≈ 7,0; água de abastecimento com pH ≈ 10,0. Com 4 repetições por tratamento.

2.4 Ensaio de solubilidade (método 2)

Realizou-se também o ensaio de solubilidade (método 2), adaptado da NBR 10.006 (ABNT, 2004). O material foi submerso em água deionizada, na proporção constante de 1:4, sendo 1L de água para 250g de agregado passante na peneira de #9,5 e variando o pH entre as amostras. O material foi mantido em uma incubadora refrigerada, com a temperatura recomendada de 20±5°C. A coleta foi feita 3 dias e meio após a incubação, não foi possível realizar a coleta nos 7 dias recomendados pela norma por problemas técnicos. Após a coleta, o material foi passado num filtro a vácuo e o filtrado foi analisado. Como parâmetro de controle foi usada a água deionizada. Os tratamentos utilizados foram: ADF e água deionizada com pH ≈ 3,5; ADF e água deionizada com pH ≈ 7,0; ADF e água deionizada com pH ≈ 10,0; água deionizada com pH ≈ 3,5; água deionizada com pH ≈ 7,0; água deionizada com pH ≈ 10,0. Para cada tratamento foram realizadas 2 repetições.

2.5 Regulação do pH

Para o pH ácido, adotou-se um valor intermediário ao das soluções extratoras utilizadas na NBR 10.005 (ABNT, 2004), as quais tem o pH de 2,88 e 4,93. Estes pH são mais ácidos que a chuva ou a água de rios e lençóis freáticos, a qual seria de principal contato com o material quando disposto na natureza. Por esse motivo optou-se por analisar o comportamento dos materiais em pH neutro, ou próximo deste. Por fim, a escolha do pH alcalino foi feita com o propósito de avaliar a real influência do pH nos ensaios aos quais os materiais foram submetidos, tendo como parâmetro de comparação os extremos.

O pH foi regulado para ambos os métodos por meio de soluções ácidas e básicas. Para atingir o pH 3,5 utilizou-se ácido clorídrico (HCl) de normalidade 1 N. Para o pH neutro foi utilizado pH natural da água. Para atingir o pH 10,0 utilizou-se hidróxido de sódio ($NaOH$) de normalidade 1 N. Optou-se por não realizar o tamponamento do pH para que fosse possível analisar se o material estudado teria ou não alguma influência sobre esse parâmetro.

2.6 Parâmetros físico-químicos analisados

Para ambos os métodos analisou-se no tempo zero e após o período de incubação

os parâmetros descritos na Tabela 1.

Parâmetro	*Metodologia*
Cor	2120 B (APHA, 1998)
Turbidez	2130 B (APHA 1998)
pH	4500-H^+ (APHA 1998)
Condutividade Elétrica	2510 (APHA 1998)
Alcalinidade	2320 B (APHA 1998)
Acidez	2310 (APHA 1998)
Sulfato	4500 SO_4^{2-} E (APHA 1998)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5220 D (APHA 1998)

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos analisados e respectivas metodologias de ensaio.

Fonte: os autores.

2.7 Análises estatísticas

O delineamento experimental foi inteiramente aleatorizado em esquema fatorial 3x2 (3 valores de pH e 2 amostras) totalizando 6 tratamentos com 4 repetições para o método 1 e 2 repetições para o método 2. Após a incubação e coleta dos dados, executou-se a análise com o auxílio do *software* RStudio (RStudio Team, 2016). Para verificar a normalidade dos dados aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk. Em seguida realizou-se a análise de variância pelo teste F para cada parâmetro, a um nível de significância de 5%, e Teste de Tukey para o mesmo nível de significância.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização física e química

Após os ensaios de caracterização física de acordo com as normas obteve-se as curvas granulométricas e a caracterização física da ADF (Figura 2 e Tabela 2). Através da curva granulométrica observou-se que grande parte da amostra de ADF é composta por material com DMC de 0,6 mm, o que resulta em um material de composição majoritariamente fina. Já a umidade (0,34%) também esteve dentro do padrão esperado, entre 0,1-10,1%, visto que a areia passa por um processo a altas temperaturas, Singh e Siddique (2011) obtiveram 0,11%. A densidade (2,60) foi compatível com a encontrada na literatura, 2,589 para Siddique *et al.* (2010) e 2,18 para Singh e Siddique (2011). Variações nas propriedades físicas podem ocorrer devido a variação mineralógica da areia, bem como do tamanho, distribuição e formato das partículas e do teor de finos. Quanto melhor a distribuição e mais

arredondados os grãos, maior será a densidade e a compactação dos moldes (SIDDIQUE *et al.*, 2010).

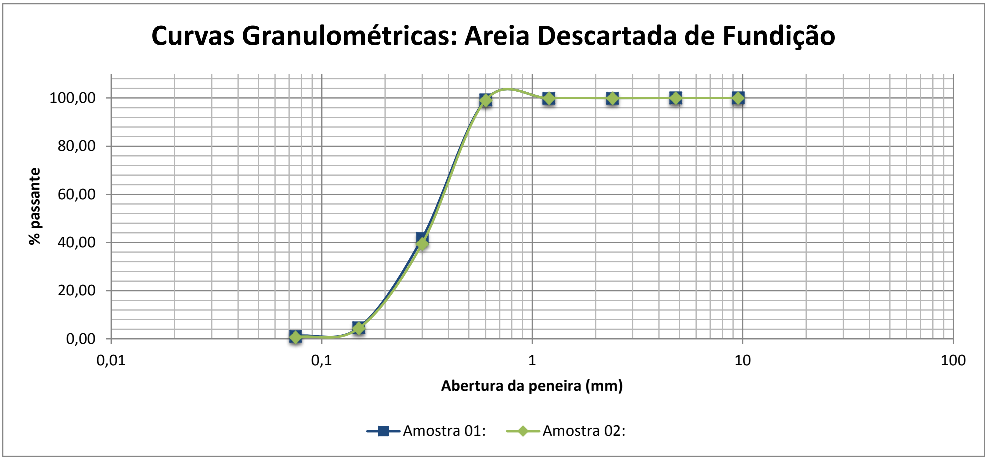


Figura 2 - Curvas Granulométricas: Areia Descartada de Fundição.

Fonte: os autores.

Característica	*Areia Descartada de Fundição*
Diâmetro Máximo Característico (DMC)	0,6 mm
Módulo de Finura (MF)	2,55
Umidade	0,34%
Densidade	2,60

Tabela 2 - Caracterização Física da Areia Descartada de Fundição.

Fonte: os autores.

A análise de FRX (Tabela 3), mostrou que a ADF é composta de sílica (46,0%), carbono (50,6%) e alumínio (2,09%). Semelhantemente Siddique et al (2010) verificaram em seu material a presença de SiO_2 e Al_2O_3. Nenhuma análise de composição química para ADF será idêntica devido ao processo onde é utilizada e a fonte de origem, todavia esses materiais podem ser comparados por terem a mesma classificação. Ao sobrepor o gráfico do quartzo com o gráfico da DRX (Figura 3) comprovou-se que a areia utilizada para as fôrmas é quartzosa, com alto teor de sílica (LUZ e LINS, 2005).

Componente	CO_2	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	MgO	ZrO_2	CaO	Fe_2O_3	MnO	Br	SO_3	P_2O_5
Resultado (%)	50,6	46,0	2,09	0,14	0,094	0,088	0,081	0,081	0,042	0,030	0,027	0,020

Tabela 3 – Resultados da análise de FRX em óxido para Areia Descartada de Fundição.

Fonte: os autores.

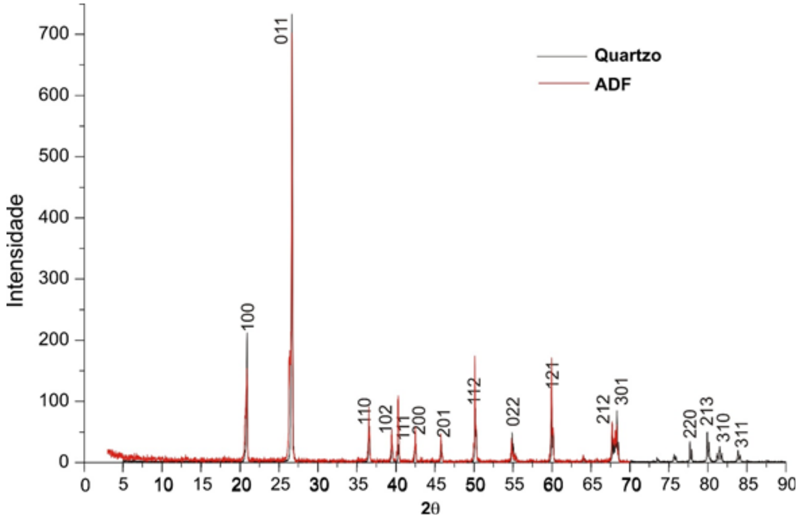


Figura 3 – Gráfico de DRX para Areia Descartada de Fundição.

Fonte: os autores.

Foi possível observar a superfície e a conformação dos grãos que apresentaram granulometria uniforme, pela FEG juntamente com a curva granulométrica, corroborando a literatura. Verificou-se grãos de alta esfericidade (Figura 4A e C) e sub angulares (Figura 4B), que garantem maior fluidez, compactação e menor resistência do que grãos angulares (LUZ e LINS, 2005; SIDDIQUE *et al.*, 2010).

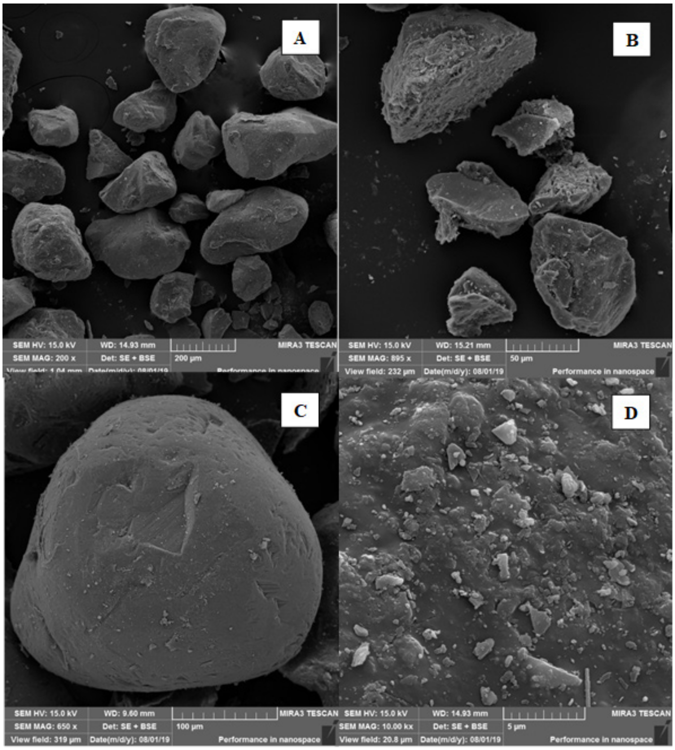


Figura 4 - Areia Descartada de Fundição pelo microscópio eletrônico de varredura (FEG). Em A, grãos arredondados de ADF; em B, grãos de ADF mais angulosos; em C, conformação arredondada de um único grão; em D, superfície do grão de ADF.

Fonte: os autores.

3.2 Análise do extrato lixiviado (método 1)

A água neutra não foi agressiva ao material, sendo os maiores valores nos extremos. A ADF não influenciou nos pH de controle adotados para a água (Figura 5A). Para a análise de íons sulfato (Figura 5B), o pH 7,0 e o pH 10,0 tiveram respectivamente concentrações de 18,10 mg L^{-1} e 13,45 mg L^{-1}, que não diferiram estatisticamente, enquanto para o pH 3,5 teve concentração de 69,50 mg L^{-1}. A acidez (Figura 5C), não foi afetada pela presença do material, nem a alcalinidade (Figura 5D) da água.

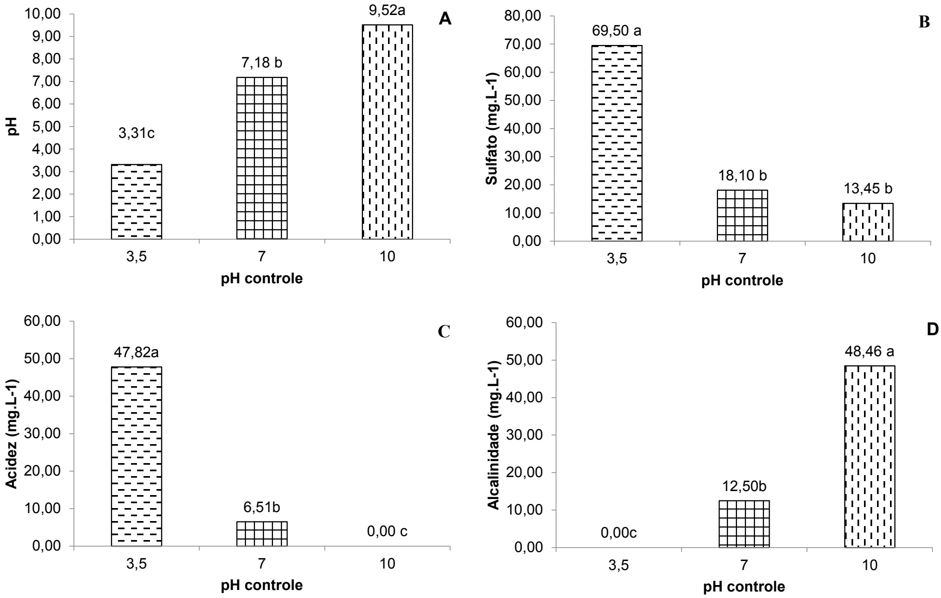


Figura 5 - Analise da influência do pH de controle no sobrenadante da ADF no ensaio de lixiviação. Em A, pH; em B, sulfato; em C, acidez; em D, alcalinidade.[1] Nota: Dados seguidos da mesma letra não diferem 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey. ns - não significativo pelo teste F a 5% de probabilidade.

Fonte: os autores.

Houve redução da condutividade elétrica (Figura 6A) no pH 3,5 de 398,6 μS cm^{-1} do controle para 328,7 μS cm^{-1} no ADF, pela possível adsorção de íons, pois o pH 3,5 tende a agredir a superfície da areia aumentando a área superficial e/ou a permeabilidade, facilitando a adsorção. Para os outros pH ela se manteve estatisticamente igual quando comparado com a água.

Para a turbidez (Figura 6B), não houve diferença estatística para o pH 3,5, mas aumentou proporcionalmente ao elevar o pH. Para o pH 7,0 aumentou de 0,4 uT para 1,9 uT e para o pH 10,0 aumentou de 0,4 uT para 6,4 uT, sendo superior ao *máximo estipulado de 5* uT pelo Padrão de Potabilidade da Água. Não houve liberação de cor (Figura 6C) nos pH 3,5 e 7,0, apresentando diferença estatística apenas para o pH 10,0, no qual a cor aumentou de 0,0 uH para 2,0 uH, estando abaixo do máximo de 15 uH estipulado pelo Padrão de Potabilidade da Água. Esse aumento de turbidez e cor pode ser explicado pela presença de argila na composição da areia podendo conter ácido húmico, o qual causa o aumento de ambos os parâmetros ou pela reação álcali-sílica (PIVELI e KATO, 2006; BRASIL, 2018; FLORINDO, 2009).

1 Gráficos A, B,C e D elaborados com as médias obtidas considerando juntamente a Areia Descartada de Fundição e a água, para os diferentes valores de pH dentro de cada parâmetro.

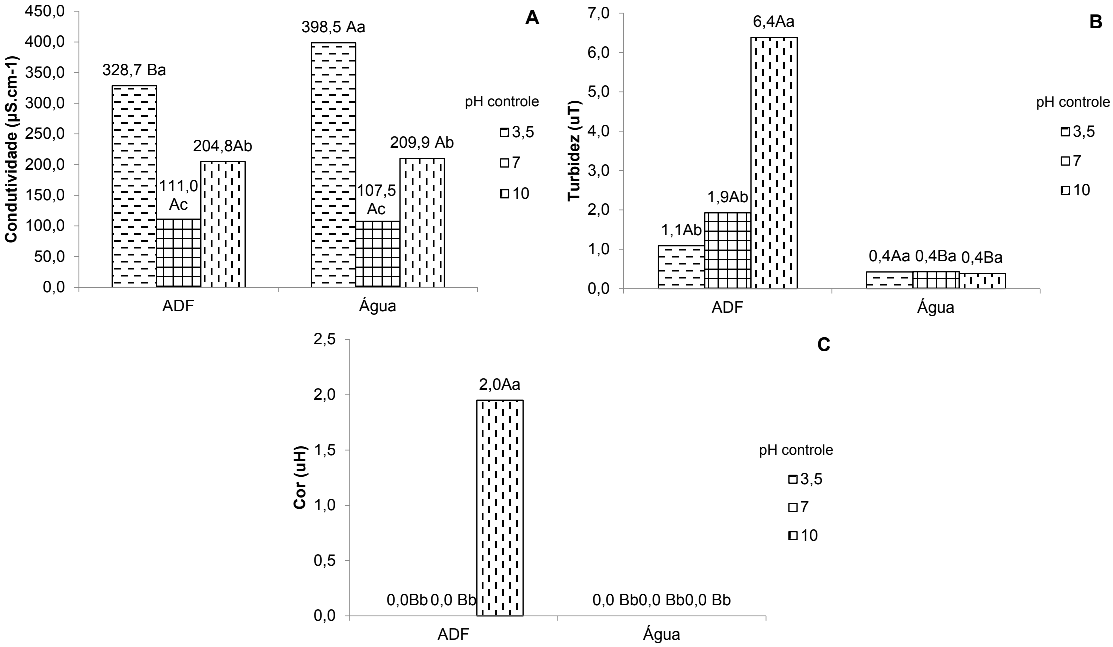


Figura 6 - Analise da influência da Areia Descartada de Fundição (ADF) e do pH de controle no sobrenadante do ensaio de lixiviação. Em A, condutividade elétrica; em B, turbidez; em C, cor.[2] Nota: Dados seguidos da mesma letra não diferem 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey. Letras minúsculas se referem ao comparativo dentro dos dados do material e letras maiúsculas entre os materiais. ns - não significativo pelo teste F a 5% de probabilidade.

Fonte: os autores.

3.3 Análise do extrato solubilizado (método 2)

Neste método foi possível observar que no pH 3,5 houve adsorção de íons como no método 1, resultando na redução da condutividade elétrica, do sulfato e da DQO. No pH 7,0 pode-se considerar que não houve contaminação comparando com os resultados obtidos para o controle. Para a ADF n*ão houve* alteração estatística nos pH 3,5 e 7,0 (Figura 8A), entretanto, pode-se observar uma redução no pH 10,0 de 8,87 para 7,79, comparando com a água.

No pH 3,5 ocorreu aumento na acidez (Figura 8C) da ADF em comparação com a água, de 24,27 mg L^{-1} para 35,07 mg L^{-1}. Para os pH 7,0 e 10,0 a acidez se manteve estatisticamente igual. Esse fator pode ser explicado pela presença de Fe^{+} e Al^{+} na composiç*ão química do agregado (Tabela 3*), pois o ferro, por exemplo, encontra-se na forma iônica Fe^{3+}e Fe^{2+}, aumentando a acidez do meio, o que pode ser visto na Figura 7, onde é apresentado o Diagrama de Pourbaix exemplificando a maior disponibilidade dos

2 Gráficos A, B e C elaborados com as médias obtidas considerando separadamente a Areia Descartada de Fundição e a água, para os diferentes valores de pH dentro de cada parâmetro.

íons de ferro nos pH mais ácidos (PIVELI e KATO, 2006; OLIVEIRA, 2018).

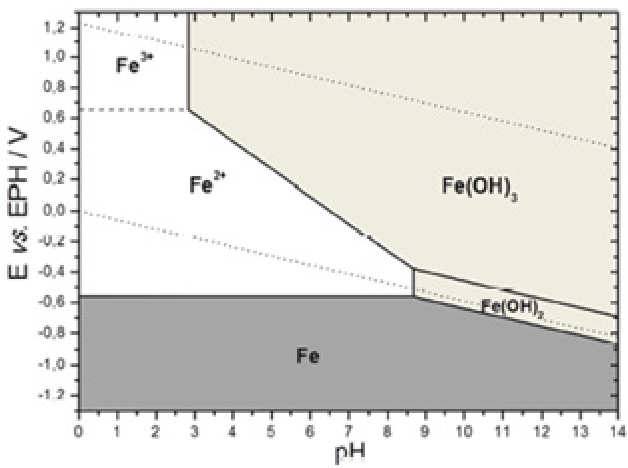


Figura 7 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe-H_2O a 25°C, $[Fe^{2+}]=10^4$ mol L^{-1}, $[Fe^{3+}]= 10^{-6}$ mol L^{-1}.

Fonte: Oliveira, *et al.* (2018)

Para a condutividade elétrica (Figura 8B), houve redução no pH 3,5 na ADF de 293,0 μS cm^{-1} para 201,4 μS cm^{-1} em comparação com a água. E aumento no pH 7,0 de 2,34 μS cm^{-1} para 13,26 μS cm^{-1}, mantendo-se constante para o pH 10,0, quando em comparação com a água. A turbidez da ADF (Figura 8D) se manteve constante para o pH 3,5 e 7,0, mas teve um aumento no pH 10,0 de 0,29 uT para 2,17 uT, entretanto o valor não ultrapassa o limite máximo da Portaria de Potabilidade, que estipula 5uT de para turbidez (BRASIL, 2018).

A ADF gerou redução da alcalinidade (Figura 8E) do sobrenadante quando em comparação com a água para o pH 10,0 de 21,81 mg L^{-1} para 17,29 mg L^{-1} e aumento para o pH 7,0 de 0,58 mg L^{-1} para 2,52 mg L^{-1}. O agregado liberou cor (Figura 8F) na água, levando a um aumento nesse parâmetro, de 0,12 uH para 1,37 uH, entretanto o valor não ultrapassa o limite máximo da Portaria de Potabilidade, que estipula 15 uH de para cor (BRASIL, 2018).

Para o sulfato (Figura 8G) da ADF houve uma redução no pH 3,5 quando comparado com a água, de 62,3 mg L^{-1} para 50,6 mg L^{-1}, e para os outros dois pH, a concentração manteve-se estatisticamente igual, quando comparado com a água. Para a DQO (Figura 8H), não houve diferença estatística entre os valores obtidos para a água e a ADF, e não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para os diferentes pH estudados.

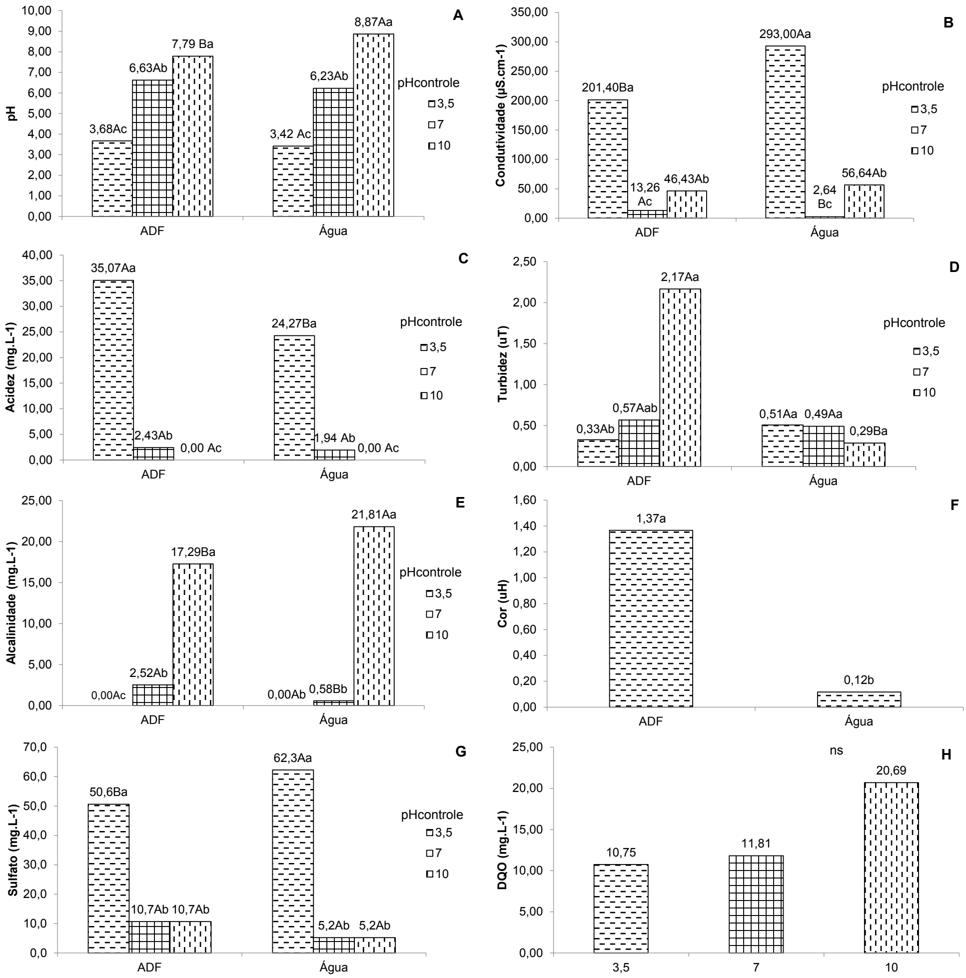


Figura 8 - Analises do sobrenadante do ensaio de solubilidade para ADF. Em A, pH; em B, condutividade elétrica; em C, acidez; em D, turbidez; em E, alcalinidade; em F, cor; em G, sulfato; e em H, demanda química de oxigênio (DQO). [3] Nota: Dados seguidos da mesma letra não diferem 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey. Letras minúsculas se referem ao comparativo dentro dos dados do material e letras maiúsculas entre os materiais. ns - não significativo pelo teste F a 5% de probabilidade.

Fonte: os autores.

4 | CONCLUSÕES

Conclui-se que a areia descartada de fundição (ADF) foi considerada não

3 Gráficos A, B,C, D, E e G elaborados com as médias obtidas considerando separadamente a Areia Descartada de Fundição e a água, para os diferentes valores de pH dentro de cada parâmetro. Gráfico H elaborado com as médias obtidas considerando juntamente a Areia Descartada de Fundição e a água, para os diferentes valores de pH dentro de cada parâmetro. Gráfico F elaborado com as médias de todos os resultados obtidos para o parâmetro, considerando separadamente a Areia Descartada de Fundição e a água.

contaminante nos dois métodos sendo enquadrada como resíduo não perigoso de acordo com o Anexo H da NBR 10.004 (ABNT, 2004) para os parâmetros avaliados. A ADF no pH alcalino aumentou a cor e turbidez e no pH ácido apresentou caráter adsortivo afetando a condutividade elétrica e o sulfato. No método da solubilidade o agregado teve caráter ácido ocasionando alterações na acidez e do pH.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos ao Laboratório de Recursos Hídricos e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu), pelo auxílio e análises; à Fundação Araucária e a Universidade Estadual de Ponta Grossa pelos recursos fornecidos. Ao professor Dr. Luiz Carlos Godoy, ao professor Me. Rafael Jansen Mikami pela colaboração durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20. ed. New York DC, 1998. 1569 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 Resíduos Sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

__________. **NBR 10.005 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

__________. **NBR 10.006 Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

__________. **NBR 11.174 Armazenamento de resíduos classes II – não inertes e III – inertes.** Rio de Janeiro: ABNT, 1990.

__________. **NBR 15.702 Areia descartada de fundição - Diretrizes para aplicação em asfalto e em aterro sanitário.** Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

BRASIL. Portaria de consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União.** Brasília, 28 de setembro de 2018. Disponível em: <bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 8 mai. 2019.

DA SILVA, W. R. L., OLIVEIRA, A. L., PRUDÊNCIO JR, L. R., TOCHETTO, E. **Influência do emprego de areia de fundição residual nas propriedades no estado fresco e endurecido de misturas cimentícias.** Revista IBRACON de Estruturas e Materiais. São Paulo, v. 4, n. 4, p. 652-663, out. 2011.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **ME 083 Agregados – análise granulométrica.** Rio de Janeiro: DNER, 1998.

__________. **ME 084 Agregado Miúdo – determinação da densidade real.** Rio de Janeiro: DNER, 1995.

__________. **ME 192 Agregados – determinação do inchamento de agregado miúdo.** Rio de Janeiro: DNER, 1997.

FLORINDO, R. N. **Estudo da reação álcali-sílica em concretos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução.** 2009, 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) o Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

LUZ, A. B., LINS, F. F. Areia industrial. In: CETEM-MCT. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações.** 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2005. 726 p.

MIKAMI, R. J**. Lixiviação de sulfato e metais pesados em concreto permeável produzido com agregado reciclado de resíduos sólidos da construção civil.** 2017, 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

OLIVEIRA, M. C., LIMA, A. P., FIGUEIREDO, R. M., ACCIARI, H. A., CODARO, E. N. **Um estudo termodinâmico da corrosão dos aços carbono pelo sulfeto de hidrogênio – explorando conceitos de equilíbrio químico.** Química Nova. São Paulo, v. 41, n. 5, p. 594-599, jan. 2018.

PENKAITIS, G., SÍGOLO, J. B., **Waste foundry sand. Environmental implication and charaterization.** Geologia USP: série científica. São Paulo, v. 12, n. 3, p. 57-79, dez. 2012.

PIVELI, R. P., KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos.** São Paulo: ABES, 2006.

RStudio Team; RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA, 2016. Disponível em: http://www.rstudio.com/. Acesso em 19 set. 2019

SIDDIQUE, R., KAUR, G., RAJOR, A. **Waste foundry sand and its leachate characteristics.** Resouces, Conservation and Recycling**.** v. 54, n. 12, p. 1027-1036, out. 2010.

SINGH, G., SIDDIQUE, R**. Effect of waste foundry sand as partial replacement of sand on the strength, ultrasonic pulse velocity and permeability of concrete.** Construction and Bulding Materials. v. 26, p. 416-422, jul. 2011.

CAPÍTULO 14

MUDANÇA TEMPORAL DO USO DO SOLO NA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PEDRA DO CAVALO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 08/12/2020

Israel Henrique Ribeiro Rios
Universidade Federal da Bahia
Salvador - Bahia
http://lattes.cnpq.br/0617853690904233

Ana Júlia Dantas Pitangueira
Universidade Federal da Bahia
Salvador - Bahia
http://lattes.cnpq.br/8847601212013650

Lis Correia Barreto
Universidade Federal da Bahia
Salvador - Bahia
http://lattes.cnpq.br/9356429779457515

RESUMO: Uma Área de Proteção Ambiental (APA) é uma Unidade de Conservação preconizada pela lei 9985/00, que estabelece critérios para gestão das unidades de conservação. Numa APA, área extensa, o processo de ocupação deve ser disciplinado e deve-se assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais. O mapa de uso do solo é o artifício de utilizamos para observar a organização da ocupação humana e a manutenção dos sistemas ambientais numa localidade. Esse trabalho visa observar a mudança no uso do solo na APA de Pedra do Cavalo através de ferramentas de classificação geo-espaciais, avaliando se existe tendência de aumento das áreas verdes, e como mudou a área desde a criação dessa unidade de conservação, em 1997, até o ano de 2016.

PALAVRAS-CHAVE: Uso do solo, Área de Proteção Ambiental, Unidade de Conservação

LAND USE TEMPORAL CHANGE IN PEDRA DO CAVALO ENVIRONMENTAL PROTECTION AREA

ABSTRACT: An Environmental Protection Area (APA) is a Conservation Unit recommended by law 9985/00, which establishes criteria for the management of conservation units. In an APA, a large area, the occupation process must be disciplined and the sustainability of the use of natural resources must be ensured. The land use map is the artifice we use to observe the organization of human occupation and the maintenance of environmental systems in a locality. This work aims to observe the change in land use in the APA of Pedra do Cavalo through geospatial classification tools, assessing whether there is a tendency to increase green areas, and how the area has changed since the creation of this conservation unit in 1997, until the year 2016.
KEYWORDS: Land use, Environmental Protection Area, Conservation Unit.

1 I INTRODUÇÃO

De acordo com o artigo 225° da Constituição Federal (BRASIL, 1988), “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defende-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. Assim sendo, uma das formas

do Poder Público assegurar tal direito, foi a instituição do Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza (SNUC) por meio da Lei n° 9.985/2000, que estabelece critérios e normas para a criação, implantação e gestão das unidades de conservação. Entre os diversos tipos de unidades de conservação, as Áreas de Proteção Ambiental (APAs) constituem a classe de gestão menos restritiva. No entanto, é importante que as regras de zoneamento para estes locais sejam corretamente implementadas, a fim de que os recursos naturais sejam preservados e os serviços oferecidos pela natureza continuem sendo realizados.

As ferramentas de georreferenciamento são, hoje, artifícios imprescindíveis para a avaliação ambiental e de uso do solo dos mais variados locais. Através de uma ferramenta de classificação de mapas de sensoriamento remoto, é possível executar com razoável precisão, o uso do solo de uma bacia hidrográfica, um município ou, no caso desse trabalho, uma unidade de conservação. A especificidade das APAs é que sua ocupação deve ser disciplinada e deve ser assegurada a sustentabilidade dos recursos naturais.

A APA de Pedra do Cavalo foi criada pelo Decreto Estadual nº 6548 de 18 de julho de 1997. A APA está localizada no entorno do lago de Pedra do Cavalo, nos municípios de Feira de Santana, Antonio Cardoso, Santo Estevão, Cabeceiras do Paraguaçu, Governador Mangabeira, Muritiba, São Félix, Cachoeira, Conceição de Feira e São Gonçalo dos Campos, conforme Figura 1. De acordo com o Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Inema, a região da APA de Pedra do Cavalo é caracterizada pela coexistência de ambiente úmido ao sul, e semi-árido ao norte, sendo assim, um ambiente influenciado por tipos climáticos com características diferentes.

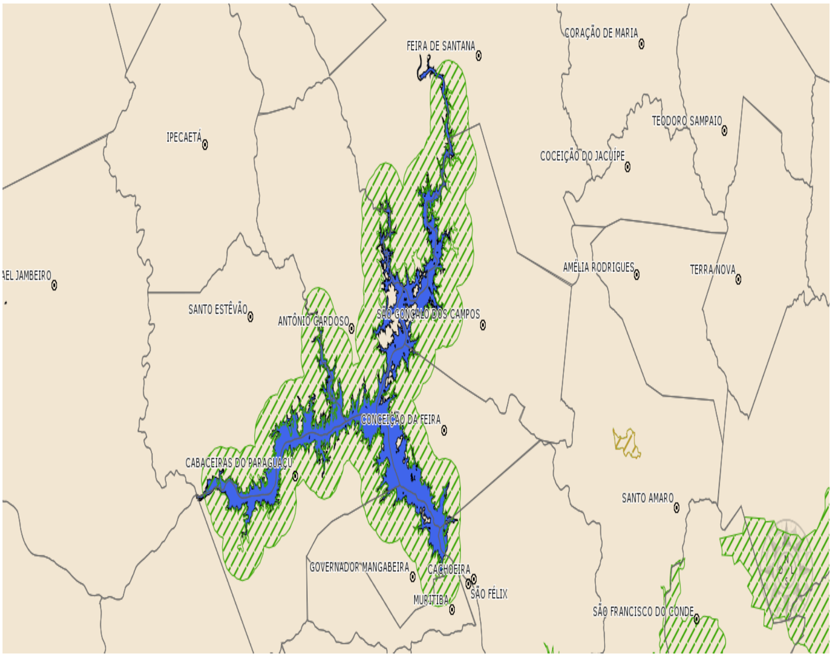


Figura 1 – APA de Pedra do Cavalo

Fonte: Geobahia, 2019.

Com isso, esse trabalho avaliou a diferença na mudança de uso do solo a partir da criação da APA, dividindo-o em interferência humana, áreas verdes e corpo d’água.

2 | OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é mapear o uso do solo da APA de Pedra do Cavalo, observando se houve mudança significativa nele.

Já os objetivos específicos são:

- Classificar o uso do solo através de ferramentas geoespaciais de 1997 até 2016
- Analisar tendência de aumento em áreas de interferência humana ou áreas verdes através de ferramentas estatísticas
- Observar a ocorrência de estiagem nos períodos utilizados

3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As Unidades de Conservação são espaços territoriais e seus recursos ambientais, incluindo as águas jurisdicionais, com características naturais relevantes, legalmente instituído pelo Poder Público, com objetivos de conservação e limites definidos, sob

regime especial de administração, ao qual se aplicam garantias adequadas de proteção. Segundo a lei 9985/00, as unidades de conservação se dividem em: de Proteção Integral e de Uso Sustentável. As U.C. de Proteção Integral têm função de proteção do meio ambiente, enquanto as de Uso Sustentável tem função de conservação. A Área de Proteção Ambiental é um tipo de U.C. de Uso Sustentável, é uma área em geral extensa, com um certo grau de ocupação humana, dotada de atributos abióticos, bióticos, estéticos ou culturais especialmente importantes para a qualidade de vida e o bem-estar das populações humanas, e tem como objetivos básicos proteger a diversidade biológica, disciplinar o processo de ocupação e assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais. A APA de Pedra do Cavalo contém o reservatório de Pedra do Cavalo (Rio Paraguaçu), que abastece muitos municípios baianos.

De acordo com Genz (2006), a Barragem de Pedra do Cavalo tem um volume de armazenamento de 4,631 km^3, na conta 120 m; esse volume é capaz de oferecer uma vazão regularizada de projeto de 79 m^3/s, para 95% de garantia de atendimento à demanda.

A Barragem de Pedra do Cavalo está localizada no Rio Paraguaçu. O Rio Paraguaçu é o principal afluente da Baía de Todos os Santos e, além disso, possui um importante papel histórico e social. O Paraguaçu nasce na Chapada Diamantina, em um clima de montanha, depois atravessa uma extensa faixa de semiárido e deságua no litoral, onde o clima é mais úmido (GENZ, 2006).

Entre os processos históricos envolvendo a região do entorno do Rio Paraguaçu, Palma (2007) ressalta que as respectivas margens do rio tiveram uma valorização fundiária alta, o que pode ter sido um problema para desapropriação dessas terras. Porém, este problema não se compara ao permanente agravante às margens do lago da Pedra do Cavalo: a falta de planejamento para realocação das famílias Ribeirinhas.

Ainda segundo Palma (2007), a medida adotada pelo governo para solucionar a questão dessa população desapropriada foi a estruturação de reassentamentos em municípios da região. Contudo, a falta de regularização fundiária tornou-se um problema ainda maior com a criação da APA, pois a maioria dos núcleos dos reassentamentos estão localizados em áreas de proteção permanentes (definidas pelo Código Florestal), ou seja, o problema permanece ainda que em outro local.

Segundo Santos (2012) ainda que os espaços geográficos se alterem ou mudem de valor, o espaço se modifica para atender às mudanças da sociedade. Logo, entendendo a importância do espaço das unidades de conservação, entende-se que a APA pode ser uma importante medida ambiental para a conservação dos corpos hídricos.

Para averiguar de que modo é a ocupação do território é que se faz necessária a execução do uso do solo. O mapeamento de uso do solo pode ser feito a partir de imagens de satélite, e sendo processado a classificação por cores (pixels). Segundo Tullio e Trindade (2019), uma das formas de identificar e classificar os pixels de uma imagem de satélite é através da classificação supervisionada, onde o usuário identifica alguns dos

pixels pertencentes às classes desejadas (áreas de treino) e o software localiza todos os demais pixels pertencentes àquelas classes (GANAN et al., 2005). Uma das ferramentas disponíveis para este tipo de classificação é o Semi-Automatic Classification Plugin (SCP) (CONGEDO, 2018), um complemento para o software de uso livre QGIS.

Ainda para Tullio e Trindade (2019), o SCP tem sido amplamente utilizado nos mais diversos campos de estudo, como por exemplo análise de catástrofes ambientais (VIEIRA; TEODORO; GOMES, 2016) e impactos ecológicos (POTIĆ et al., 2017), efeitos da urbanização (DARMANTO; VARQUEZ; KANDA, 2017) e análise de áreas agrícolas (ESCOLÀ et al., 2017). É importante afirmar que, quanto menor a escala, mais precisa fica a classificação, pois o mapa agrega mais detalhes. Assim como feito no trabalho de Santos et al (2018), o mapeamento de uso e ocupação do solo vem sendo fundamental para analises na gestão ambiental, em avaliações de biodiversidade e no apoio às tomadas de decisões, tanto no ramo ambiental, quanto no social e políticas econômicas (SOUZA; TEIXEIRA; SILVA, 2009). Ainda para Santos et al apud ROSA (2011), os sistemas de sensoriamento remoto disponíveis atualmente permitem a obtenção de dados de grande relevância de maneira fácil, gratuita, rápida e confiável que auxilia para o levantamento, mapeamento e exploração das informações de ocupação do solo de uma determinada região.

É importante o conhecimento de que os testes paramétricos são utilizados para amostras normais e para amostras de número de amostras maior que 30. Para comparação de duas amostras dependentes, como a mesma amostra em tempos distintos do tempo, pode-se utilizar o teste t pareado se a distribuição se comporta como normal.

4 I METODOLOGIA

Este trabalho foi executado a partir de imagens históricas obtidas no software Google Earth, onde cada imagem foi adaptada para a área da APA, e classificada através de um complemento do QGIS. As classificações abordadas foram: área de interferência humana, áreas verdes e área de corpo d’água. Após isso, foi calculada a área correspondente a cada classificação e feitas as análises estatísticas no programa PAST.

5 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a classificação de imagens do Google Earth feitas pelo programa QGIS, temos alguns dos mapas gerados nas Figuras 2 a 5 a seguir. É importante colocar que a escala dos mapas é de 1:50.000, diminuindo um pouco a precisão dos pixels da classificação automática.

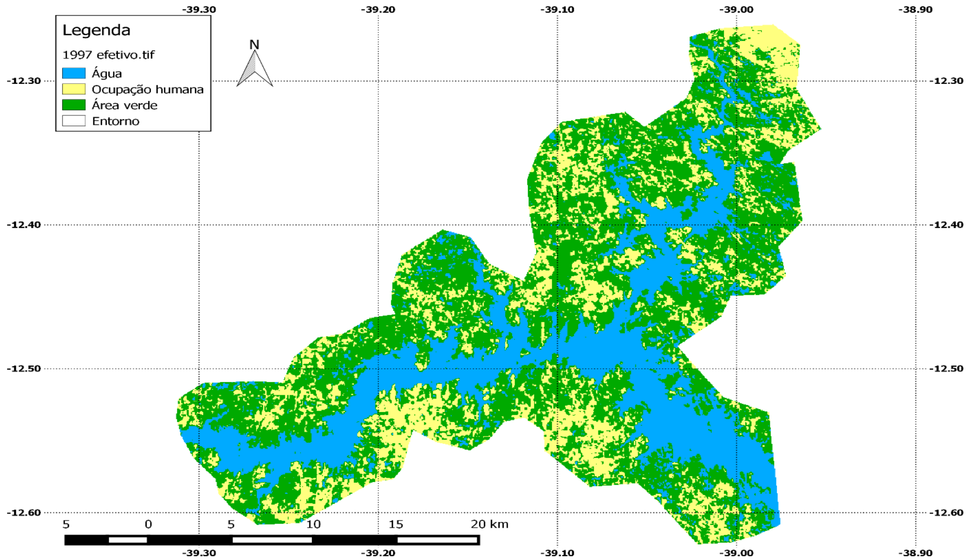


Figura 2 – Uso do solo 1997

Fonte: Autoria própria

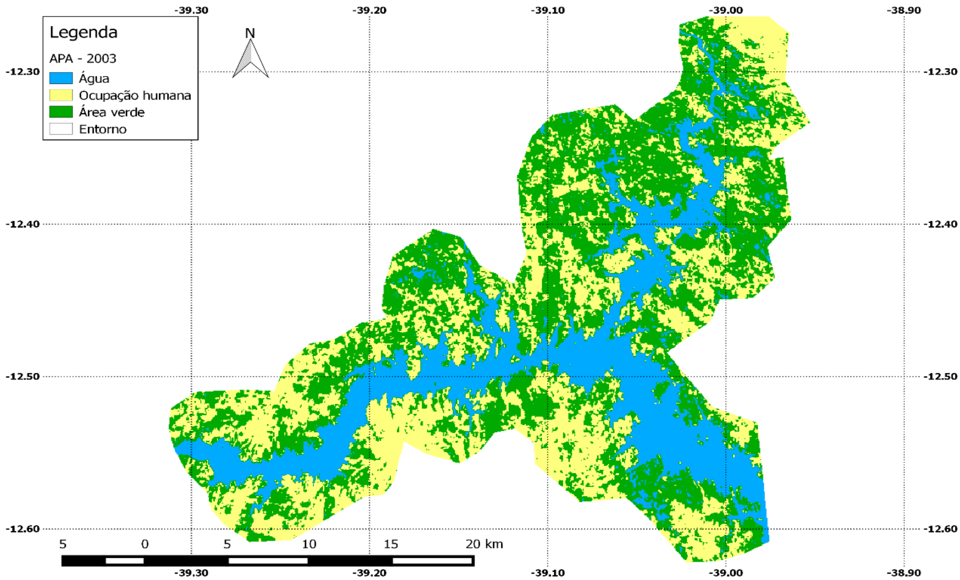


Figura 3 – Uso do solo 2003

Fonte: Autoria própria

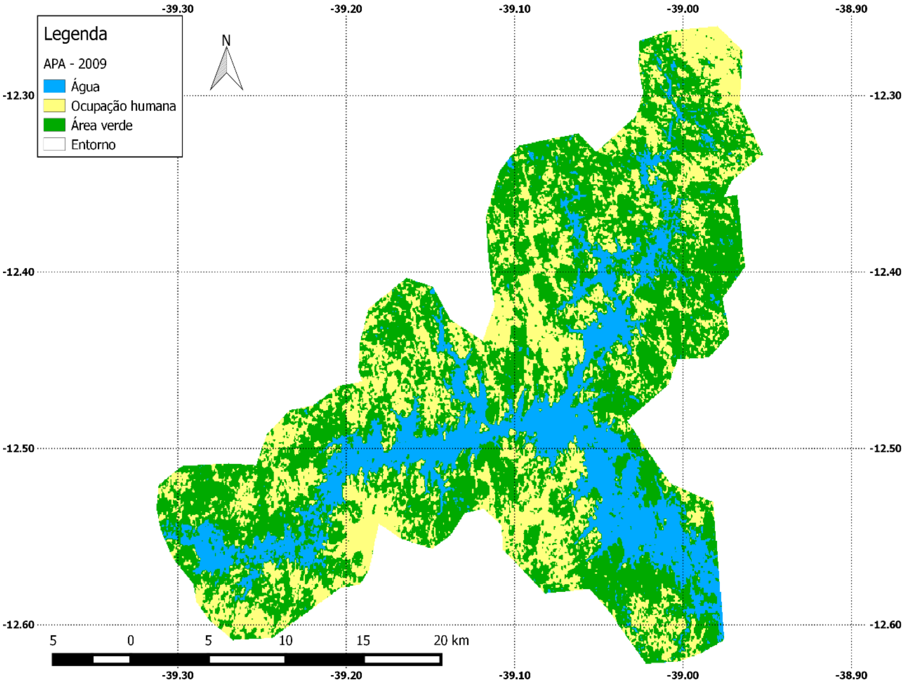


Figura 4 – Uso do solo 2009

Fonte: Autoria própria

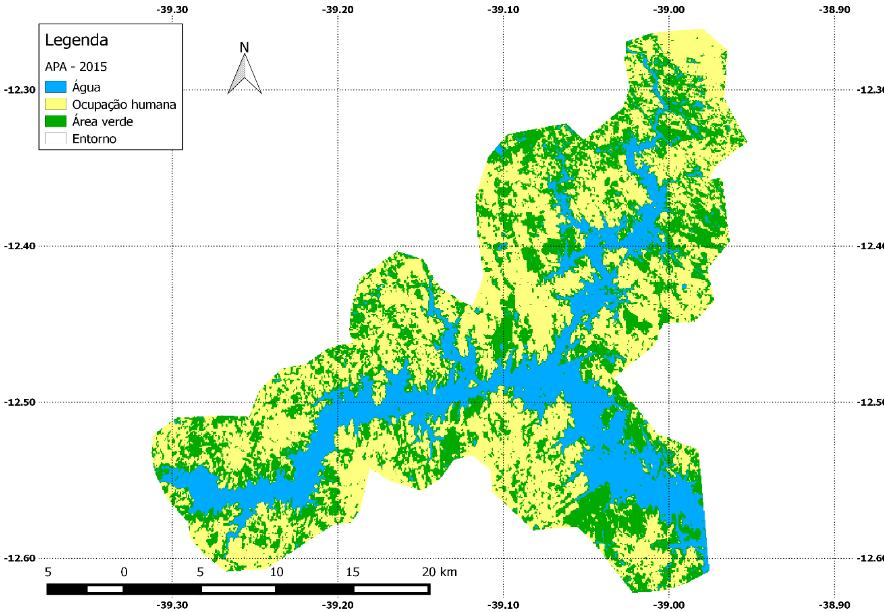


Figura 5 – Uso do solo 2015

Fonte: Autoria própria

As áreas referentes a cada tipo de uso do solo e a área total para cada ano constam no Quadro 1 abaixo:

Ano	ÁREA INTERFERÊNCIA HUMANA (km²)	ÁREA VERDE (km²)	ÁREA CORPO D'ÁGUA (km²)	ÁREA TOTAL (km²)
2016	1622,27	1716,52	1248,66	4587,45
2015	2123,54	988,41	1113,82	4225,77
2014	2445,89	979,31	1189,66	4614,86
2013	2149,09	1774,06	384,92	4308,07
2012	2316,31	1608,74	1100,83	5025,88
2011	1508,77	2405,68	1144,72	5059,17
2010	946,90	2659,35	1285,95	4892,20
2009	1510,72	2492,32	827,26	4830,30
2008	2079,18	1816,75	1339,81	5235,75
2007	1317,05	2782,01	810,84	4909,90
2006	1199,27	2720,31	1400,83	5320,41
2005	2066,84	1975,74	1232,54	5275,11
2004	2020,71	1812,39	1367,50	5200,59
2003	1728,56	1981,08	1507,18	5216,82
2002	983,12	2570,94	1437,34	4991,40
2001	1206,49	2307,65	1455,70	4969,84
2000	986,68	2563,96	1439,16	4989,80
1999	766,58	2761,37	1453,75	4981,70
1998	770,42	3029,08	1244,85	5044,36
1997	790,58	2050,95	1597,62	4439,15

Quadro 1 – Áreas

Fonte: Autoria própria

Consta no Quadro 2 e na Figura 6, a porcentagem correspondente a cada tipo de uso do solo, comparando-se à área total.

Ano	Porcentagem de área de interferência humana (%)	Porcentagem de área verde (%)	Porcentagem de área de corpo d'água (%)
2016	35,36329174	37,41767913	27,21902914
2015	50,25218703	23,39002869	26,35778429
2014	53,00025528	21,22083036	25,77891436
2013	49,88527123	41,17996772	8,934761053
2012	46,08767288	32,00913264	21,90319448
2011	29,82251891	47,55090356	22,62657753
2010	19,35534116	54,35895507	26,28570377
2009	31,275844	51,59763116	17,12652484
2008	39,71130725	34,6990323	25,58966045
2007	26,82434628	56,66120783	16,51444589
2006	22,54092459	51,12977985	26,32929556
2005	39,18096479	37,45391991	23,3651153
2004	38,8554002	34,84962201	26,29497779
2003	33,13444698	37,97481989	28,89073314
2002	19,6963472	51,50739029	28,7962625
2001	24,27627342	46,43302824	29,29069834
2000	19,77395866	51,3839892	28,84205214
1999	15,38793785	55,43026678	29,18179537
1998	15,27300625	60,04899179	24,67800196
1997	17,80918459	46,20138869	35,98942671

Quadro 2 – Proporção de uso do solo

Fonte: Autoria própria

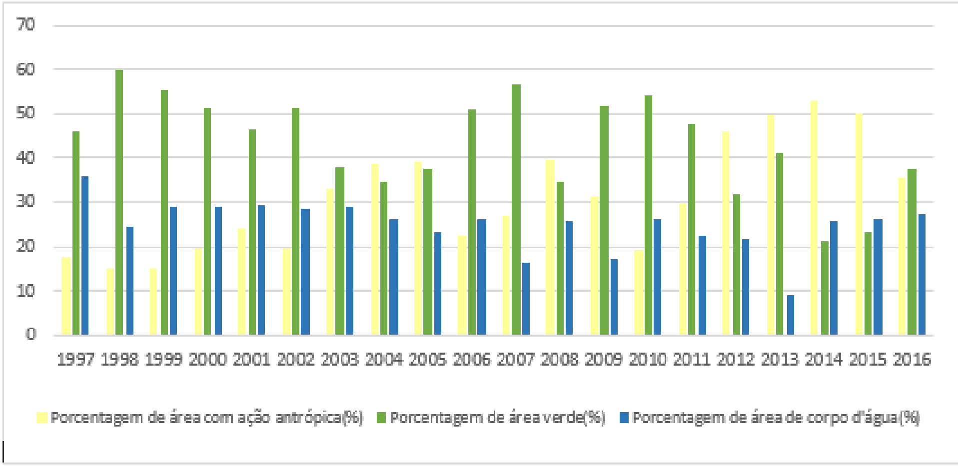


Figura 6 – Proporção de uso do solo

Fonte: Autoria própria

Com isso, para avaliar a mudança na área de cada tipo de uso, foi realizado um teste de normalidade em cada coluna do quadro acima. O resultado do teste, realizado no programa PAST, se encontra no Quadro 3 a seguir:

Teste de normalidade	ÁREA OCUPAÇÃO HUMANA	ÁREA VERDE	ÁREA CORPO D'ÁGUA
Shapiro-Wilk W 0	0,9309	0,9467	0,8901
p(normal) 0	0,1604	0,3192	0,02698

Quadro 3 – Testes de normalidade

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que a hipótese nula (de que a distribuição é normal) foi aceita para os dados de área de ocupação humana e os relacionados às áreas verdes da APA (valor de p maior que 5%). Para os dados de área de corpo d'água a hipótese de normalidade não é aceita, pois o valor de p é menor que 5%, ou seja, menor que 0,05.

Apesar de não ser aceitável afirmar que a distribuição das áreas "alagadas" é normal, pode-se utilizar as informações geradas para inferir sobre a disponibilidade hídrica na APA. Sobre os dados apresentados acima, vale ressaltar que a variação observada no percentual referente à área de corpo d'água é determinada pelas próprias limitações do *software* utilizado, assim como pelos aspectos climáticos da região, em que períodos de seca interferem na superfície. Observa-se que o ano mais crítico em relação à redução da porcentagem das áreas "alagadas", foi 2013, quando a mesma foi de apenas 8,93%; o segundo ano mais crítico foi 2007, quando a relação aumentou para 16,51%. A Figura 7 abaixo mostra bem a discrepância desse valor de 2013 quando comparada aos outros valores amostrais.

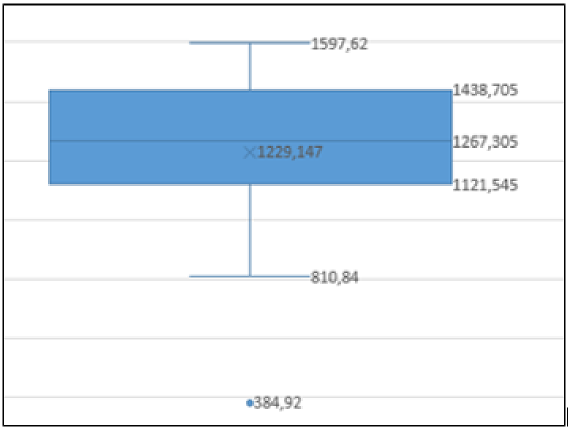


Figura 7 - Gráfico tipo Boxplot das áreas de corpo d'água

Fonte: Autoria própria

Após a determinação dos quartis, é possível calcular os limites superior e inferior, que neste caso equivalem a 1.597,62 km² e 810,84 km², respectivamente. Qualquer valor fora do intervalo definido entre estes limites é considerado um outlier, ou seja, um ponto discrepante. Conforme a observação do boxplot, pode-se verificar a existência de um único outlier, esse relacionado justamente a área de corpos d'água observada em 2013.

Em relação à suposta redução da massa de água no ano de 2013, foi possível verificar que os municípios de Governador Mangabeira, Cabeceiras do Paraguaçu, Antônio Cardoso e Santo Estevão decretaram situação de calamidade, nesse ano, por causa da estiagem (BRASIL, 2020). Já no ano de 2007, foi possível verificar, em uma reportagem (A TARDE, 2008), que de fato houve a concretização do evento.

Esses dois eventos podem indicar uma relação existente entre reduções significativas do percentual da área dos corpos d'água com períodos de escassez hídrica; sugere-se, portanto, a realização de um estudo mais aprofundado sobre o tema utilizando metodologia semelhante a esta.

Após realizado o teste de normalidade, pode-se usar as ferramentas estatísticas paramétricas para os dados de ocupação humana e áreas verdes. Como o objetivo é comparar dois momentos dessa área no tempo, os dados foram divididos em duas partes iguais (de 10 amostras cada) e feito o teste t para amostras dependentes, a fim de averiguar se há diferença significativa entre as médias de área em dois momentos distintos – no caso desse trabalho os anos de 1997 à 2006 e de 2007 à 2016.

Teste t pareado - interferência humana	
Depois(N: 10)	Antes(N:10)
Mean:38,158	Mean: 24,593
Median:37,537	Median:21,157
t test	
Mean difference:13,565	95% conf:(7,7932 19,3377)
t :5,3164	p(same mean): 0,0004833
Exact:	p(same mean): 0,0039063

Quadro 4 – Teste t para área de interferência humana

Fonte: Autoria própria

Teste t pareado - área verde	
Depois(N: 10)	Antes(N:10)
Mean:40,009	Mean: 47,241
Median:39,299	Median: 48,781
t test	
Mean difference:7,2328	95% conf:(-1,08132 - 15,547)
t :-1,9679	p(same mean): 0,08061
Exact:	p(same mean): 0,083984

Quadro 5 – Teste t para áreas verdes

Fonte: Autoria própria

Como é possível inferir nos quadros acima, o teste t para as áreas de interferência humana mostra que há sim diferença significativa entre as áreas nos dois momentos avaliados, pois o valor de p é muito menor que 5%, sendo aceita a hipótese alternativa (há diferença entre as médias). Já o teste t para áreas verdes, a hipótese alternativa não pode ser aceita, pois o valor de p é maior que 5%, apesar das médias terem uma diferença significativa de 7,3 unidades. Com isso, pode-se afirmar que há uma mudança na área de interferência humana na área da APA, aumentando nos dez anos posteriores comparados aos anteriores – já que o valor de t é positivo. Não é possível afirmar que houve mudança nas áreas verdes.

Por fim, foi averiguado a tendência de crescimento da área de interferência humana da APA, e qual função poderia estimar melhor a forma como essa área cresce ao longo do

tempo. Essa estimativa, feita no Excel, está na Figura 8 abaixo:

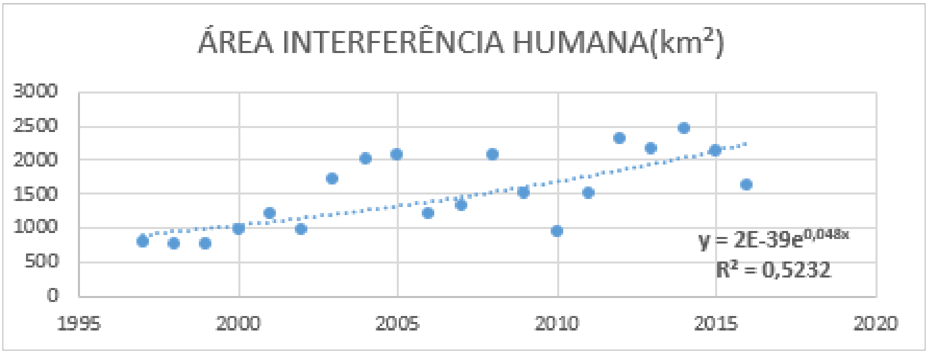


Figura 8 – Tendência de crescimento da área de interferência humana

Fonte: Autoria própria

Já o gráfico de tendência para as áreas verdes, consta na Figura 9 abaixo.

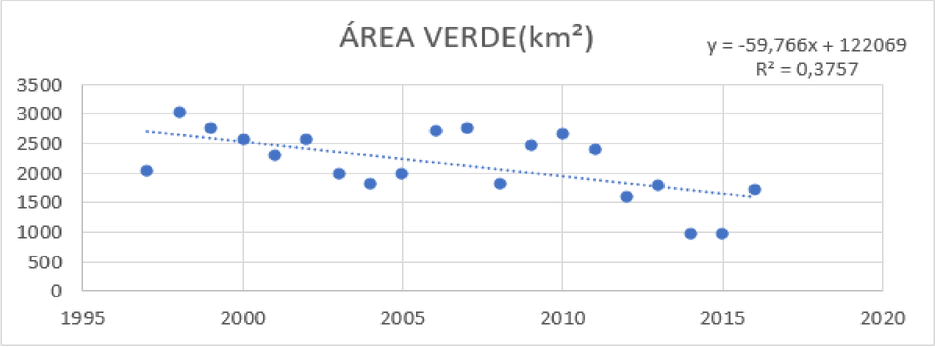


Figura 9 – Tendência de decrescimento das áreas verdes

Fonte: Autoria própria

O tipo de função que melhor se adequou aos dados da amostra de interferência humana foi a função exponencial, com um R^2 de 0,52 – que mostra que não é uma associação muito forte. Já o gráfico de áreas verdes, com a linha de tendência linear, teve um R^2 de 0,38 – valor muito baixo e ajudando a confirmar de que não é possível afirmar que as áreas verdes diminuem.

6 I CONCLUSÃO

As Áreas de Proteção Ambiental, sendo um tipo de unidade de conservação, necessita de uma gestão adequada do poder público no que tange à preservação dos recursos naturais. No âmbito desse trabalho, observou-se a mudança no uso do solo da APA de Pedra do Cavalo, dividindo a em área de interferência humana, áreas verdes e áreas de corpo d'água. Através desta análise pelo programa QGIS, constatou-se períodos de estiagem do corpo hídrico (2013 mais intensamente), e avaliou-se a mudança das áreas de cada tipo de uso. Observou-se que a área de interferência humana entre 2007 e 2016 é maior do que a área de interferência humana entre 1997 e 2006, contrastando com o objetivo de criação da APA em 1997.

REFERÊNCIAS

BRASIL. **Lei 9985/2000**. Regulamenta o art. 225, § 1o, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências.

CAZULA, Leandro Pansonato; AVELINO, Patrícia Helena Mirandola. **Metodologias para mapeamento de uso e ocupação da terra de bacia hidrográfica: um exemplo aplicado na bacia do Ribeirão Lajeado/SP – Brasil.** 2010.

GENZ, F. **Avaliação dos Efeitos da Barragem Pedra do Cavalo sobre a Circulação Estuarina do Rio Paraguaçu e Baía De Iguape.** Universidade Federal da Bahia- Instituto de Geociências Curso de Pós-Graduação em Geologia. Salvador, Bahia, 2006.

INEMA. **APA-Lago de Pedra do Cavalo.** Disponível em:< http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/unidades-de-conservacao/apa/apa-lago-de-pedra-do-cavalo/>. Acessado em 23. Jun. 2020.

PALMA, Eduardo Gabriel Alves. **Aplicação da Legislação Ambiental no Território de Pedra do Cavalo: O caso do núcleo de Reassentamento Ilha de São Gonçalo.** Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências Departamento de Geografia, Programa de Pós- Graduação em Geografia. 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/19365/1/Eduardo%20Gabriel%20Alves%20Palma.pdf>.

SANTOS, Milton. **Pensando o Espaço do Homem / Milton Santos.** 5 ed., 3.reimpr. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2012.

SANTOS, Juliana Lima dos et al. **Análise de série histórica de uma área de proteção ambiental utilizando classificação supervisionada em software livre e gratuito.** IX Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, São Bernardo do Campo/SP, 2018.

BRASIL, **Sistema Integrado de Informações sobre Desastres - S2ID**. Disponível em: <https://s2id-search.labtrans.ufsc.br/>. Acesso em: 4 dez. 2020.

TULLIO, Leonardo; TRINDADE, Weverton Carlos Ferreira. **Classificação de imagens do sensoriamento remoto para fins de mapeamento de solo.** Ponta Grossa, Paraná, 2019.

CAPÍTULO 15

^{14}C COMO TRAZADOR DE QUEMA DE BIOMASA EN MÉXICO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

Marina Violeta Gómez Chávez
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://orcid.org/0000-0002-7623-6875

Maria Elba Ortiz Romero Vargas
Área de Química y Fisicoquímica Ambiental, UAM
Alcaldía Azcapotzalco, Ciudad de México
https://dcbi.azc.uam.mx/siapi/personal/490/

Corina Solís Rosales
Instituto de Física, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://www.fisica.unam.mx/es/personal.php?id=137

Efraín Chávez Lomelí
Instituto de Física, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://www.fisica.unam.mx/es/personal.php?id=55

Javier Miranda del Campo
Instituto de Física, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://www.fisica.unam.mx/es/personal.php?id=14

Javier Aragón Navarro
Instituto de Física, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México

Miguel Ángel Martínez Carrillo
Facultad de Ciencias, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
http://www.fciencias.unam.mx/directorio/48372

Telma Gloria Castro
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://www.atmosfera.unam.mx/ciencias-ambientales/aerosoles-atmosfericos/telma-gloria-castro-romero/

Oscar Augusto Peralta Rosales
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México
https://www.atmosfera.unam.mx/ciencias-ambientales/aerosoles-atmosfericos/oscar-augusto-peralta-rosales-2/

RESUMEN: La contaminación del aire en la Ciudad de México y Área Metropolitana es un tema de gran importancia en las últimas décadas. Más de 20 millones de habitantes en la CMAM están expuestos a una mala calidad del aire a nivel mundial. Los aerosoles atmosféricos carbonosos afectan la salud humana y potencializan el cambio climático. Por lo tanto, las autoridades de la Ciudad han establecido una red para monitorear los contaminantes críticos

del aire (NO_2, SO_2, O_3, Pb, CO, $PM_{2.5}$ y PM_{10}), gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O, H_2O_{gas}) y carbono negro (BC). Sin embargo, debido a la escala y complejidad de los contaminantes como son los aerosoles carbonosos, se necesitan estudios continuos para observar cambios en la calidad del aire debido a las acciones de mitigación tomadas por el gobierno mexicano. En este trabajo, se colectaron aerosoles en la fracción gruesa (PM_{10}) en la ZMVM y Cuernavaca (ubicada a 80 Km al sur de la Ciudad de México), se les analizó el radiocarbono (^{14}C) con espectrometría de masas con acelerador (AMS, por sus siglas en inglés) para determinar la distribución de fuentes biogénicas y fósiles de los aerosoles carbonosos. Se estimó el carbono proveniente de la quema de biomasa (carbono biogénico, bC) y por el uso de combustibles fósiles (carbono fósil, fC) y se midió el carbono total (TC), carbono elemental (CE) y carbono orgánico (OC). Se midieron iones y elementos químicos en los aerosoles recolectados en 3 sitios en ZMCM y un sitio en Cuernavaca durante casi tres semanas, del 19 de noviembre al 6 de diciembre de 2012. Se discuten las diferencias entre las dos ciudades.
PALABRAS CLAVE: Aerosoles, AMS, Quema de biomasa, Radiocarbono, trazador.

^{14}C AS A TRACER OF BIOMASS BURNING IN MEXICO

ABSTRACT: Air pollution in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA), continues to be one of the main issues in the last decades. More than 20 million of inhabitants of the MCMA are exposed to one of the worst air pollutions in the world. Carbonaceous atmospheric aerosols endanger human health and potentiate the climate change. Therefore the City authorities have established a network to monitoring the critical air pollutants (NO_2, SO_2, O_3, Pb, CO, $PM_{2.5}$ and PM_{10}), greenhouse gases (CO_2, CH_4, N_2O, H_2O_{gas}) and black carbon (BC). However, because of the scale and pollutant complexity with contaminants as carbonaceous aerosols, continuous studies are needed to observe changes in the air quality due to mitigation actions taken by the Mexican government. In this work, aerosol samples (PM_{10}) collected in the MCMA and Cuernavaca (located at 80 Km South Mexico City), have been analyzed by radiocarbon (^{14}C) with accelerator mass spectrometry (AMS) to determinate the biogenic and fossil sources apportionment of carbonaceous aerosols in PM_{10}. Carbon from biomass burning (biogenic carbon, bC) and fossil fuels (fossil carbon, fC) were estimated and compared with biomass burning marker such as AMS-^{14}C analysis of total carbon (TC), determination of elemental (EC), organic carbon (OC), chemicals elements and ions were performed on aerosols collected at 3 sites in MCMA and one site in Cuernavaca during almost three weeks, from November 19 to December 06 in 2012. Differences between the two cities are discussed.
KEYWORDS: Aerosols, AMS, Biomass burning, Radiocarbon, Tracer.

1 I CARBONO COMO CONTAMINANTE EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

Actualmente, existe un interés por conocer la concentración de aerosoles carbonosos en el ambiente debido a los efectos que éstos causan en la salud humana y en el clima; y que aún no son conocidos ni entendidos completamente. Los aerosoles carbonosos atmosféricos, influyen en el balance de la radiación, directamente por la dispersión y

absorción de luz solar e indirectamente por la formación de nubes (Szidat *et al*., 2009) y afectan la visibilidad (Aiken *et al*., 2010). Pueden afectar los cultivos, las edificaciones y estructuras urbanas, suelo, agua, flora y fauna, debido a la deposición de estos aerosoles por gravedad, por lluvia y por niebla, reaccionando entre si y creando compuestos aún más tóxicos, corrosivos y recalcitrantes. Además de causar problemas a la salud ocasionando enfermedades respiratorias y cardiovasculares (Knaapen *et al*., 2004).

Los aerosoles carbonosos contienen carbono orgánico (OC, por sus siglas en inglés) y carbono elemental (EC, por sus siglas en inglés). El OC está compuesto por hidrocarburos policíclicos o poliácidos débilmente refractarios y el EC por carbono altamente polimerizado y fuertemente refractario, tiene un potencial de calentamiento 460 veces mayor que el de CO_2, y causa un forzamiento radiativo negativo (Retama *et al*., 2015; Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero en la Zona Metropolitana del Valle de México (IECEI-ZMVM), 2012). El EC y OC son derivados de la quema de biomasa y quema de combustibles fósiles (Zhang *et al*., 2012). Se pueden dividir en dos sub-fracciones, carbono fósil y carbono contemporáneo, donde se considera que todo el carbono fósil es antropogénico.

El carbono catorce o radiocarbono (^{14}C) es un trazador ideal en la determinación del aporte de las fuentes de aerosoles carbonosos, y permite distinguir el carbono fósil del carbono contemporáneo (Solís *et al*., 2017; Szidat *et al*., 2004b; Marley *et al*., 2009). Esto debido a que, toda materia viva tiene una abundancia constante de ^{14}C. En la materia muerta el consumo de ^{14}C se detiene y la cantidad presente en el momento de la muerte comienza a disminuir exponencialmente con una vida media de 5370 años. Consecuentemente, los combustibles fósiles, los cuales son millones de años viejos, no contienen ^{14}C.

Existen dos efectos antropogénicos globales que afectan la afirmación de la abundancia constante de ^{14}C. El primero, es la dilución de ^{14}C atmosférico, efecto causado por el incremento de CO_2 liberado por la quema de combustibles fósiles, desde el comienzo de la revolución industrial. El segundo, es la liberación significativa de ^{14}C a la atmósfera de las pruebas de bombas nucleares en 1950 (Solís *et al*., 2015b; Heal, 2014).

La aplicación del análisis de radiocarbono en aerosoles atmosféricos está siendo utilizada con más frecuencia en todo el mundo. En México, se usó este marcador por primera vez en 2003 durante la campaña en el supersitio CENICA.

En 2006, el uso de radiocarbono se volvió a aplicar durante la llamada campaña MILAGRO, una campaña de muestreo de Material Particulado menor a 2.5 micras ($PM_{2.5}$) en la Ciudad de México en el Instituto Mexicano del Petróleo (T_0) durante el mes de marzo, realizada por varias agencias. Sólo en estas dos ocasiones se ha podido aplicar el análisis de ^{14}C en aerosoles atmosférico en México.

El estudio de la contaminación atmosférica es prioritario e importante, principalmente en la ciudad de México. Este es el núcleo urbano más grande del país, y debido a su dinámica poblacional, su desarrollo industrial, su relieve y su clima, es un foco importante

de contaminación. La ciudad de México ha sido considerada como una de las principales ciudades con mayor densidad demográfica, con niveles altos de contaminación atmosférica, la cual es un peligro para la salud de sus habitantes (Aldape y Flores, 2005; Chow *et al*., 2002).

En 2013, en México el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) adquirió un Espectrómetro de Masas con Aceleradores (AMS, por sus siglas en inglés) de 1 MV, el cual es empleado para datación de objetos arqueológicos y otros estudios de radioisótopos aplicados a la medicina, astronomía, geofísica, biología y ahora para el estudio ambiental.

En este trabajo se realizó el análisis de radiocarbono en aerosoles atmosféricos, específicamente, para Material Particulado menor a 10 micras (PM_{10}), para determinar el carbono proveniente de quema de combustibles fósiles (carbono fósil, fC) y de quema de biomasa (carbono biogénico, bC). Además de la determinación de carbono total, EC, OC, elementos químicos e iones. Para así, determinar el origen de éstos aerosoles, con el fin de obtener información sobre la fracción antropogénica que ayude a establecer medidas que lleven al cumplimiento de las normas de calidad del aire y mitigar los efectos del cambio climático (Seinfeld, 2012; Gasca *et al*., 2004; Ortiz *et al*., 2011).

2 | ^{14}C EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS - ESTUDIO DE CASO

Los aerosoles atmosféricos fueron recolectados en filtros de cuarzo (Pallflex 2500 QAT-UP; Pall Sciences, Ann Arbor, MI, USA) usando un muestreador de alto volumen de PM_{10} (Graseby Andersen SA-2000H). El período de muestreo para cada muestra fue de 48 horas, del 19 de noviembre al 06 de diciembre. El muestreo se realizó en cuatro sitios: tres en la ciudad de México, los cuales fueron, Instituto Mexicano del Petróleo (T0), Iztapalapa (Izt) y Ciudad Universitaria (CU), y como control se eligió uno en la ciudad de Cuernavaca (Cn).

Para el análisis de ^{14}C en AMS, el carbón de cada muestra se extrae y se convierte a grafito el cual es prensado en un cátodo de aluminio para ser analizado en el sistema AMS. *En el LEMA el proceso de grafitización se lleva a cabo en un equipo de grafitización automatizado AGE III.* En el AGE cada muestra es quemada en presencia de oxígeno en un analizador elemental a 950°C. El CO_2 generado es llevado con helio como gas acarreador a una trampa de zeolita a 30°C y posteriormente es transferido a uno de los reactores del AGE III. Para la grafitización se colocaron 5 miligramos de hierro (hierro Alfa Aesar 325) en la base de los tubos de reacción. El hierro primeramente se calentó por aire (150 s, 500°C), y luego se redujo en tres pasos por hidrógeno (800 mbar) a la misma temperatura. Ya que estuvieron cargados los tubos de reacción con el CO_2 generado por la combustión de la muestra, se inició la grafitización. Los tubos con el grafito se retiraron, y el grafito se prensó en un cátodo de aluminio y posteriormente se analizó directamente por AMS (Solís *et al*.,

2015b). Los resultados de la medición de ^{14}C, se reportan como porcentaje de carbono moderno (pMC, por sus siglas en inglés), que representa la relación $^{14}C/^{12}C = F^{14}C$ (fracción de carbono catorce) de la muestra relacionada con la proporción isotópica en el año 1950 multiplicada por cien.

Para la obtención de los componentes carbonosos (EC y OC), se tomó un pedazo del filtro de aproximadamente 17 cm^2 y se utilizó un analizador de carbono UIC (modelo CM5014).

Para la determinación de los elementos contenidos en los aerosoles carbonosos se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Se midió Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu y Zn. Y para la determinación de iones se utilizó un cromatógrafo de iones. Se medió Cl^-, F^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}, Na^+, K^+, Li^+,NH_4^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}.

En la Tabla 1 se muestran los promedios y los valores máximos de las concentraciones de PM_{10} para los cuatro sitios muestreados. Se puede observar que, en Izt la concentración de material particulado es la más alta y en Cuernavaca la más baja. Esta tendencia se presenta en el resto de las concentraciones (OC, EC y TC).

	CU		Izt		T_0		Cn	
	Promedio	Max	Promedio	Max	Promedio	Max	Promedio	Max
PM_{10}	43.30	52.11	83.10	121.82	60.58	87.27	32.88	48.61
OC	3.225	4.982	7.082	14.947	5.172	9.373	1.469	2.839
EC	1.797	3.701	4.430	11.366	2.506	10.158	0.725	1.497
TC	5.022	8.684	11.512	20.890	8.708	15.709	2.194	4.040

Tabla 1. Promedios y máximos de las concentraciones de PM_{10} y sus componentes en 48 hrs en los cuatro sitios muestreados (µg/m^3).

También se puede observar en la Tabla 1 que las concentraciones de OC son mayores a las de EC en los cuatro sitios. Este último es un indicador del comportamiento de las emisiones procedentes del tránsito vehicular o fuentes móviles, Se estima que las principales fuentes de emisión de éste tipo de carbono contenido en los aerosoles en México son los tractocamiones con el 49%, siguiéndole los vehículos de carga mayores a 3.8 toneladas con el 14%, autobuses con el 8%, maquinaria con 5%, autos con 3% y taxis con el 1% (IECEI-ZMVM, 2012).

Por lo que al disminuir la concentración de EC, se puede suponer que hubo menos tránsito vehicular gracias al programa “Hoy no circula” y el reforzamiento de medidas de control de la contaminación del aire (ProAire 2011-2020).

Las Tablas 2 y 3 muestran los promedios y los valores máximos de iones y elementos químicos contenidos en las muestras de aerosoles colectados en los cuatro sitios muestreados. Izt muestra los valores más altos en casi todas las concentraciones, a

excepción del Cr que fue la concentración más baja en comparación con los otros sitios de muestreo. Cn presenta los valores más bajos en casi todas las concentraciones, y la más alta para el Cr. T0 muestra cuatro concentraciones más altas, F^-, Al, V y Zn; y una más baja, la de NO_2^-. CU muestra dos concentraciones más altas, S y V; y una más baja, la de K^+.

	CU		Izt		T0		Cn	
	Promedio	Max	Promedio	Max	Promedio	Max	Promedio	Max
F^-	0.003	0.007	0.013	0.024	0.024	0.060	-	-
Cl^-	0.047	0.087	0.232	0.591	0.123	0.292	0.010	0.044
NO_2^-	0.037	0.068	0.053	0.086	0.029	0.066	0.029	0.150
NO_3^-	1.133	2.235	2.935	6.754	1.247	2.282	0.356	1.718
PO_4^{3-}	0.024	0.037	0.095	0.184	0.064	0.122	0.014	0.083
SO_4^{2-}	1.882	2.953	3.185	6.453	3.031	4.849	1.066	3.727
Na^+	0.071	0.120	0.257	0.598	0.210	0.419	0.034	0.159
NH_4^+	0.670	0.928	1.114	1.962	0.854	1.295	0.424	1.340
K^+	0.087	0.126	0.270	0.528	0.181	0.354	0.104	0.424
Mg^{2+}	0.032	0.049	0.086	0.187	0.063	0.110	0.019	0.079
Ca^{2+}	0.669	1.161	1.692	3.318	1.222	2.016	0.558	2.541

Tabla 2. Promedios y máximos de las concentraciones de iones (µg/m3) contenidos en PM_{10} en 48 hrs en los cuatro sitios muestreados.

	CU		Izt		T0		Cn	
	Promedio	Max	Promedio	Max	Promedio	Max	Promedio	Max
Al	0.707	1.064	0.727	1.224	0.807	1.217	0.614	1.302
P	0.248	0.319	0.277	0.380	0.255	0.335	0.190	0.247
S	0.234	0.323	0.221	0.324	0.230	0.365	0.155	0.205
K	0.445	0.521	0.657	0.993	0.441	0.640	0.341	0.415
Ca	1.884	2.326	2.884	4.928	2.062	2.815	1.510	1.872
Ti	0.114	0.153	0.177	0.315	0.103	0.137	0.082	0.137
V	0.074	0.141	0.072	0.101	0.074	0.095	0.061	0.091
Mn	0.051	0.109	0.059	0.120	0.045	0.078	0.035	0.065
Fe	1.234	1.461	1.684	3.083	1.151	1.507	0.674	0.918
Cu	0.437	0.728	0.464	0.784	0.320	0.487	0.131	0.251
Zn	0.085	0.112	0.158	0.386	0.236	0.372	0.032	0.049
Cr	0.069	0.166	0.060	0.086	0.063	0.088	0.072	0.097

Tabla 3. Promedios y máximos de las concentraciones de elementos químicos (µg/m3) contenidos en PM_{10} en 48 hrs en los cuatro sitios muestreados.

En la Figura 1 se muestran las variaciones temporales de PM_{10}, EC y OC para los cuatro sitios muestreados. Las concentraciones de PM_{10} muestran una variación temporal, con mayores cambios y una tendencia a aumentar en la segunda mitad de la campaña en To y Izt. Menos variacion se observa en en CU y Cuernavaca. En CU, se observa un comportamiento constante en y un incremento a principios de diciembre en el EC y OC. En contraste En Izt se observa un comportamiento muy variado pero con tendencia a aumentar tanto de PM_{10} como de EC y OC.

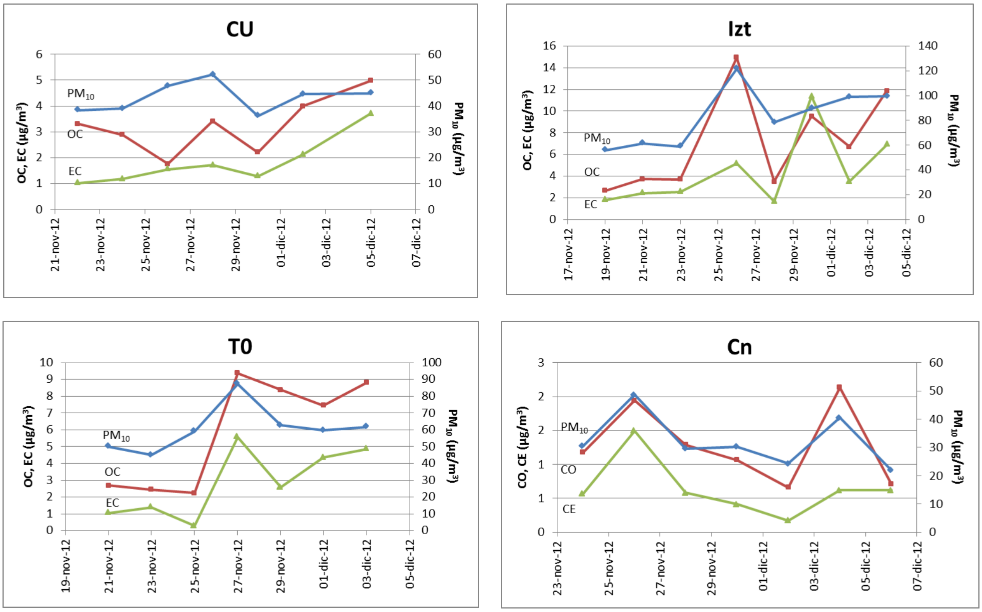


Figura 1. Variación temporal en las concentraciones de EC, OC y PM_{10} para los cuatro sitios muestreados.

En T_0 se observa un gran incremento a partir del domingo 25 de noviembre en las tres concentraciones, en PM_{10} se observa un ligero aumento, a excepción del día 25 de noviembre, desde el inicio del muestreo hasta el último día de muestreo. Y finalmente en Cn se puede observar un comportamiento casi contante en las tres concentraciones, con un ligero decremento en OC y PM_{10}, con respecto al primer día de muestreo.

En la Figura 2 se muestra el porcentaje de carbono moderno (pMC, por sus siglas en inglés) contenido en el TC de las muestras de PM_{10} de los cuatro sitios. Se puede observar que Cn es el sitio con mayor porcentaje de carbono moderno (promedio de 66.5%), seguido por Izt (promedio de 52.4%), CU (promedio de 44.1%) y por último T_0 (promedio de 42.7%).

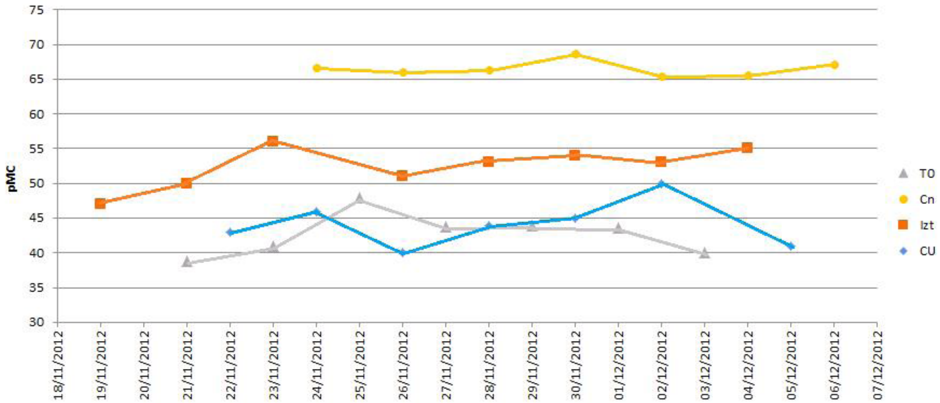


Figura 2. Porcentaje de carbono moderno para los cuatro sitios muestreados.

Cuernavaca fue el sitio con más carbono moderno, lo que quiere decir que las muestras colectadas contienen un mayor porcentaje de bC o carbono procedente de la quema de biomasa y partículas biológicas primarias. Lo cual engloba, quema natural (incendios forestales) o deliberada de biomasa (biocombustibles, basura, etc.), aerosoles orgánicos secundarios (terpenos) y polen (Gómez *et al.*, 2016).

El sitio con menor porcentaje de carbono moderno fue T_0, lo que indica que la mayoría de sus emisiones son debidas al uso de combustibles fósiles, aproximadamente el 57%, ya que el 42.7% son emisiones biogénicas (ya que el porcentaje de carbono moderno es 42.7).

En la Figura 3 se muestra la variación temporal del contenido en porcentaje de bC y fC contenido en PM_{10} colectado en los cuatro sitios. En CU se observa un comportamiento paralelo del fC y bC con un aumento a principios de diciembre. En T_0 se observa un aumento exponencial tanto en fC como en bC, y un valor mínimo y muy similar en los dos conceptos en el día domingo 25 de noviembre. Cabe mencionar que en estos dos sitios el fC esta por encima del bC.

Las concentraciones de bC y fC fueron calculadas a partir de la fracción de carbono moderno ($F^{14}C$) y el porcentaje de carbono total (%TC), usando las ecuaciones 1 y 2 propuestas por Takahashi y colaboradores (2007).

$bC = (F^{14}C \times \%TC) \times f$ **Ecuación (1)**

$fC = \%TC - bC$ **Ecuación (2)**

dónde f es el factor de corrección igual a 1/1.053 = 0.949. El valor 1.053 corresponde al valor de $F^{14}C$ de plantas que crecieron en Tlalnepantla y la Merced (sitios cercanos a

los sitios de muestreo en la Ciudad de México) y que fueron colectadas en abril de 2013 (Beramendi *et al.*, 2015).

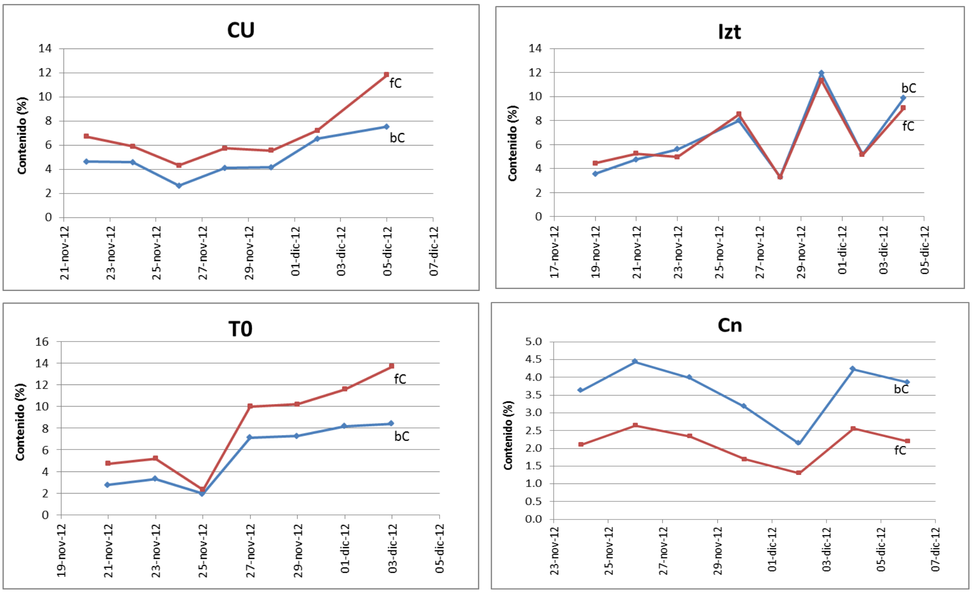


Figura 3. Variación temporal del porcentaje de bC y fC para los cuatro sitios muestreados.

En Izt se observa que los valores de bC y fC son casi iguales y siguen una tendencia a aumentar a lo largo de los días muestreados. Finalmente en Cn se observa un comportamiento paralelo de fC y bC, con un mínimo en el día domingo 02 de diciembre. Cuernavaca es el único sitio en el que se observa una clara diferencia con los demás sitios, ya que el contenido de bC está por encima de fC.

Con lo mencionado en la descripción de la Figura 2 y lo observado en la Figura 3, se puede corroborar que existe mayor contaminación por carbono biogénic que fósil en Cn. Y mayor contaminación por carbono fósil en T_0 que de biogénico.

El análisis de radiocarbono mediante la espectrometría de masas con aceleradores (AMS, por sus siglas en inglés) permite determinar el aporte de fuentes biogénicas y fósiles. Por lo que hace, a ésta técnica, indispesable como herramienta para mejorar, las ya existentes, e implementar nuevas normas y políticas ambientales para reducir los efectos de los aerosoles carbonosos en el cambio climático.

El análisis de radiocarbono en aerosoles atmosféricos permite identificar y cuantificar el carbono procedente de la quema de biomasa o carbono biogénico (bC), y el carbono procedente de la quema de combustibles fósiles o carbono fósil (fC).

El sitio con mayor y menor emision de carbono fósil (fC) es T_0 y Cn, respectivamente.

Esto quiere decir que, en T_0 hay mayor contaminación por el uso de combustibles fósiles, y en Cn hay mayor contaminación por la quema de biomasa.

Se pudieron medir iones y elementos a las muestras de aerosoles, resultando las concentraciones más altas para el sitio IZT y las más bajas para CRN. La correlación entre algunos elementos (Fe, Ca, K y Ti), presentan una disminución muy marcada en sus concentraciones cuando el ^{14}C aumenta, lo que puede indicar que, el aporte contemporáneo a los aerosoles es atribuido a fuentes distintas a la geológica, ya que éstos elementos son terrígenos.

REFERENCIAS

AIKEN, A. C., DE FOY, B., WIEDINMYER, C., DE CARLO, P., ULBRICH, I.M., WHERLI, M.N., ZIDAT, S., PREVOT, A.S.H., NODA, J., WACKER, L., VOLKAMER, R., FORTNER, E., WANG, J., LASKIN, A., SHUTTHANANDAN, V., ZHENG, J., ZHANG, R., PAREDES-MIRANDA, G., ARNOTT, W.P., SOSA, G., QUEROL X., Y JIMENEZ, J.L. **Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0)-Part 2: Analysis of the biomass burning contribution and the non-fossil carbon fraction**. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 2010. 5315-5341 p.

ALDAPE, F. Y FLORES, J. **Elemental composition and source identification of $PM_{2.5}$ particles collected in downtown México city**. International Journal of PIXE, 5, 2005. 263-270 p.

BERAMENDI, L., GONZALEZ, G., MARTINEZ-JURADO, A., MARTINEZ-REYES, A., GARCÍA, A., VILLANUEVA, J., SANTOS, F.J., GOMEZ, I., AMADOR, O. **Temporal and spatial variation of atmospheric radiocarbon in the Mexico City Metropolitan Area**. Radiocarbon. 57, 2015. 363-375 p.

CHOW, J. C., WATSON, J. G., EDGERTON, S. A. Y VEGA, E. **Chemical composition of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in México city during winter 1997**. The science of the total environment, 287, 2002. 177-201 p.

GASCA, J., ORTIZ, E., CASTILLO, H., JAIMES J. L. Y GONZÁLEZ, U. **LPG use in México City: Impact on air quality**. Atmospheric Environment. 38, 2004. 3517–3527 p.

GÓMEZ, V., SOLÍS, C., CHÁVEZ, E., ANDRADE, E., ORTÍZ, M.E., HUERTA, A., ARAGÓN, J., RODRÍGUEZ- CEJA, M., MARTÍNEZ, M.A. Y ORTÍZ, E. **^{14}C content in aerosols in Mexico City**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 371, 2016. 365–369 p.

HEAL, M. R. **The application of carbon-14 analyses to the source apportionment of atmospheric carbonaceous particulate matter: a review**. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 406, 2014. 81-98 p.

IECEI-ZMVM. **Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero en la Zona Metropolitana del Valle de México**. Secretaría del Medio Ambiente. Gobierno del Distrito Federal, 2012.

KNAAPEN, A. M., BORM, P. J. A., ALBRECHT, C., Y SCHINS, R. P. F. **Inhaled particles and lung cancer, part A: mechanisms**, International Journal Cancer, 109, 2004. 799–809 p.

MARLEY, N. A., GAFFNEY, J. S., TACKETT, M., STURCHIO, N. C., HERATY, L., MARTINEZ, N., HARDY, K. D., MARCHANY-RIVERA, A., GUILDERSON, T., MACMILLAN, A. Y STEELMAN, K. **The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City**. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 2009. 1537-1549 p.

ORTIZ, E., SOLÍS, C., MARTÍNEZ, M. A., IUGA, C., VIVIER, A., LUCHO CONSTANTINO, C. A. Y BELTRÁN-HERNÁNDEZ, R. I. Capítulo 9 en el libro: **Contaminación atmosférica y tecnologías de cero emisiones de carbón**. Editado por Leopoldo García Colín y Juan Rubén Varela Ham Universidad Autónoma Metropolitana, México, 2011. 173-196 p. título del libro: Identificación de las fuentes emisoras de PM10 en Tlaxcoapan, Hidalgo: Estudio de caso Contaminación Atmosférica y tecnologías cero emisiones. ISBN 978-607-477-504-4.

PROAIRE 2011-2020 **Programa para mejorar la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México**. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Estado de México y del Distrito Federal, 2011.

RETAMA, A., BAUMGARDNER, D., RAGA, G. B., MCMEEKING, G. R. YAND WALKER, J. W. **Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City**. Atmospheric Chemistry and Physics, 15, 2015. 9693–9709 p.

SEINFELD, J. H. Y PANDIS, S. N. **Atmosferic chemistry and physics: from air pollution to climate change**. Wiley-Interscience. 2012.

SOLIS, C., CHAVEZ, E., ORTIZ, M.E., ANDRADE, E., ORTIZ, E., SZIDAT S. Y, WACKER L. **AMS-C14 analysis of graphite obtained with an Automated Graphitization Equipment (AGE III) from aerosol collected on quartz filters.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 361, 2015b. 419–422 p.

SOLIS, C., GÓMEZ V., CHÁVEZ LOMELÍ E., MIRANDA J., ARAGÓN J., MARTÍNEZ-CARRILLO M. A, CASTRO T., PERALTA O. Y, ORTÍZ E. **AMS-^{14}C and chemical composition of atmospheric aerosols from Mexico City**. Radiocarbon, 59, 2017. 321-332 p.

SZIDAT, S., JENK, T. M., GAGGELER, H. W., SYNAL, H. A., FISSEHA, R., BALTENSPERGER, U., KALBERER, M., SAMBUROVA, V., REIMANN, S., KASPER-GIEBL, A. Y HAJDAS, I. **Radiocarbon (C-14)- deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland**. Atmospheric Environment, 38, 2004. 4035-4044 p.

SZIDAT, S., RUFF, M., PERRON, N., WACKER, L., SYNAL, H. A., HALLQUIST, M., SHANNIGRAHI, A. S., YTTRI, K. E., DYE, C. Y SIMPSON, D. **Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Goteborg, Sweden**. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 2009. 1521–1535 p.

TAKAHASHI, K., HIRABAYASHI, M., TANABE, K., SHIBATA, Y., NISHIKAWA, M. AND SAKAMOTO, K. **Radiocarbon Content in urban atmospheric aerosols**. Water Air Soil Pollut, 185, 2007. 305-310 p.

ZHANG, Y. L., PERRON, N., CIOBANU, V. G., ZOTTER, P., MINGUILLÓN, M. C., WACKER, L., PRÉVOT, A. S. H., BALTENSPERGER, U. Y SZIDAT, S. **On the isolation of OC and EC and the optimal strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols**. Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 2012. 10841–10856 p.

CAPÍTULO 16

ESTUDO DA DEMANDA DE QUEIMA CONTROLADA DE CAMPOS NATIVOS EM MUNICÍPIOS DA REGIÃO SERRANA DE SANTA CATARINA NOS ANOS DE 2009 A 2018

Data de aceite: 04/01/2021

Débora Cristina Correia Cardoso
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Lages – SC
http://lattes.cnpq.br/2767570871721905

Daniely Neckel Rosini
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Lages – SC
http://lattes.cnpq.br/1290138248832119

Jordana dos Anjos Xavier
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Lages – SC
http://lattes.cnpq.br/1562975042294996

Valter Antonio Becegato
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Lages – SC
http://lattes.cnpq.br/3196823526572670

Vitor Rodolfo Becegato
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Lages – SC
http://lattes.cnpq.br/7642634231071974

Alexandre Tadeu Paulino
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Pinhalzinho – SC
http://lattes.cnpq.br/8957379372810063

RESUMO: A queima controlada é uma técnica ainda muito usada nos municípios da Região Serrana de Santa Catarina para manejo das pastagens, mas causa diversos impactos ao meio ambiente e a saúde humana. O presente estudo objetivou fazer um levantamento histórico das Autorizações para Queimas Controladas (AQC), entre os anos de 2009 a 2018, em seis municípios de Santa Catarina: Bom Jardim da Serra, Bom Retiro, Rio Rufino, São Joaquim, Urubici e Urupema, caracterizando cada um quanto a quantidade de área queimada, bem como se houve aumento das solicitações de licenças no decorrer dos anos e os impactos ambientais que as mesmas podem causar. Os dados foram fornecidos pelo Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina (IMA) – Regional Lages/SC. Foram analisadas 610 AQC´s autorizadas. O estudo evidenciou que os produtores da região persistem com a prática da queima controlada. Bom Jardim da Serra e São Joaquim juntos são responsáveis por 84% das autorizações favoráveis, Bom Retiro, Urupema e Urubici somam 16% das solicitações favoráveis. Juntos, estes municípios queimaram 35.389,17 hectares de campos nativo na série estudada. Os municípios de Bom Retiro, Urubici e Urupema possuem um efetivo de rebanho em proporção igual ou maior do que Bom Jardim da Serra, porém menor quantidade de solicitações de AQC's. O estudo demonstra que ao passar dos anos ocorreu aumento do número de solicitações de AQC's. No entanto, realizar o manejo das pastagens é essencial para que estas se mantenham, porém se faz necessário políticas mais eficazes com fiscalizações eficientes quanto

ao uso desta prática, para que não causem maiores danos ambientais devido aos poluentes emitidos pela queima.
PALAVRAS-CHAVE: Queima controlada. Manejo do solo. Emissões gasosas. Impactos ambientais.

STUDY OF THE DEMAND FOR CONTROLLED BURNING OF NATIVE FIELDS IN COUNTIES IN THE SERRANA REGION OF SANTA CATARINA BETWEEN THE YEARS 2009 TO 2018

ABSTRACT: Controlled burn is a technique still widely used in the municipalities of the Santa Catarina highlands for pasture management, but it causes several impacts to the environment and human health. The present study aimed to make a historical survey of the Authorizations for Controlled Burns (ACB), between the years 2009 to 2018, in six municipalities of Santa Catarina: Bom Jardim da Serra, Bom Retiro, Rio Rufino, São Joaquim, Urubici and Urupema, characterizing each one in terms of the amount of area burned, as well as whether if there has been an increase in license applications over the years and the environmental impacts they may cause. Data were provided by the Santa Catarina Environment Institute (IMA) - Lages/SC. 610 authorized ACB's were analyzed. The study showed that producers in the region continue to adopt controlled burning, Bom Jardim da Serra and São Joaquim together are responsible for 84% of favorable authorizations, while Bom Retiro, Urupema and Urubici account for 16% of favorable requests. Together, these municipalities burned 35,389.17 hectares of native fields in the series studied. The municipalities of Bom Retiro, Urubici and Urupema have a herd of cattle proportionally equal or greater than that of Bom Jardim da Serra, but a smaller number of ACB requests. The study shows that over the years there has been an increase in the number of ACB requests. However, carrying out the management of pastures is essential for their maintenance, but it is necessary to have more effective policies with efficient inspections regarding the use of this practice, so that they do not cause greater environmental damage due to pollutants emitted by burning.
KEYWORDS: Controlled burn. Soil management. Gaseous emissions. Environmental impacts.

1 | INTRODUÇÃO

Na atualidade, uma das crescentes preocupações relacionadas ao meio ambiente é sobre o aumento das queimadas e seus impactos ambientais. As estimativas globais são de que as pastagens ocupam aproximadamente 3,6 bilhões de hectares e respondem por cerca de um quarto do sequestro potencial de carbono (C) nos solos do mundo (FOLLETT e REED, 2010). Entre alguns dos motivos para a realização das queimadas, é o fato de ser um método barato para a limpeza de áreas que serão posteriormente destinadas às atividades de pecuária e agricultura (SANTOS e NOGUEIRA, 2015). As queimadas no Brasil são uma técnica agrícola amplamente utilizada por pequenos e grandes produtores, que causam graves prejuízos ao meio ambiente, bem como perdas econômicas e danos à saúde humana (PEREIRA e SILVA., 2016).

As queimadas também provocam efeito distante do seu ponto de origem, tais como, as emissões de poluentes atmosféricos, que por sua vez implicam em condições adversas à saúde humana (HERAWATI et al., 2011). A queima de biomassa está entre os principais contribuintes mundiais para a emissão de poluentes atmosféricos, incluindo os gases de efeito estufa e material particulado, levando os seres humanos à exposição de elevados níveis de poluentes do ar (ANDRADE FILHO et al., 2017). Estudos de Twardowski et al., (2015), apontam Santa Catarina como o quinto maior produtor de alimentos do país, com 193 mil estabelecimentos agrícolas, que causam fortes impactos negativos ao meio ambiente. Estes impactos também são enfatizados no estudo de Teixeira et al., (2017), o qual caracteriza a forte relação das queimadas no planalto serrano de Santa Catarina com os regimes de chuvas e atividades agrícolas. Saber quais são as causas e onde as queimadas acontecem com maior intensidade é de extrema importância (PEREIRA e SILVA, 2016).

No Brasil, a prática da queimada ainda é muito usada, porém a legislação delibera em que condições ela deve ser aplicada. Determinadas pela Lei nº 12.651/12 (BRASIL, 2012a), que dispõe sobre a proteção da vegetação nativa, e vigora mediante as alterações instituídas pela Lei nº 12.727/12 (BRASIL, 2012b) estabelece no artigo 38 a proibição e o uso de fogo na vegetação, mas abre pelos menos três exceções, sendo uma delas em locais ou regiões cujas peculiaridades justifiquem o emprego do fogo em práticas agropastoris ou florestais, desde que com autorização do órgão ambiental. O mesmo artigo ainda isenta da proibição as agriculturas de subsistência exercidas por populações tradicionais e indígenas.

Diante do exposto, objetivou-se com o presente trabalho fazer um levantamento histórico das Autorizações para Queimas Controladas (AQC’s), no espaço temporal compreendido entre os anos de 2009 a 2018, realizadas em seis municípios da região serrana de Santa Catarina, sendo eles: Bom Jardim da Serra, Bom Retiro, Rio Rufino, São Joaquim, Urubici e Urupema, caracterizando cada um quanto a quantidade de área queimada, bem como se houve aumento das solicitações de licenças no decorrer dos anos e os impactos ambientais que as mesmas podem causar.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi realizada a caracterização dos seis municípios inseridos na área de estudo. No que tange a prática das queimadas em suas culturas, efetuou-se um levantamento histórico de dados entre os anos de 2009 a 2018, cujos dados são oriundos das Autorizações para Queima Controlada (AQC) de campos nativos para manejo e uso do solo. Os dados foram fornecidos pelo órgão ambiental do estado, Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina (IMA) – Regional Lages-SC.

Foram analisadas somente as licenças autorizadas no espaço temporal estudado, totalizando 610 AQC’s. As licenças não autorizadas foram desconsideradas, pois eram

negadas devidos à falta de documentações. No entanto, o solicitante regulamentava e solicitava novamente a autorização. Desta forma foi possível quantificar por município o quanto de área em hectares foram queimadas, bem como averiguar a distribuição e incidência das queimadas e quais foram os municípios com maior ocorrência de solicitação de AQC's no decorrer da série temporal estudada.

2.1 Caracterização dos municípios de estudo

Os municípios de Bom Jardim da Serra, Bom Retiro, Rio Rufino, São Joaquim, Urubici e Urupema estão localizados na região serrana de Santa Catarina e se caracterizam por serem municípios com baixa densidade demográfica, que se destacam principalmente pelas atividades agropecuárias e o turismo (Tabela 1 e Figura 1).

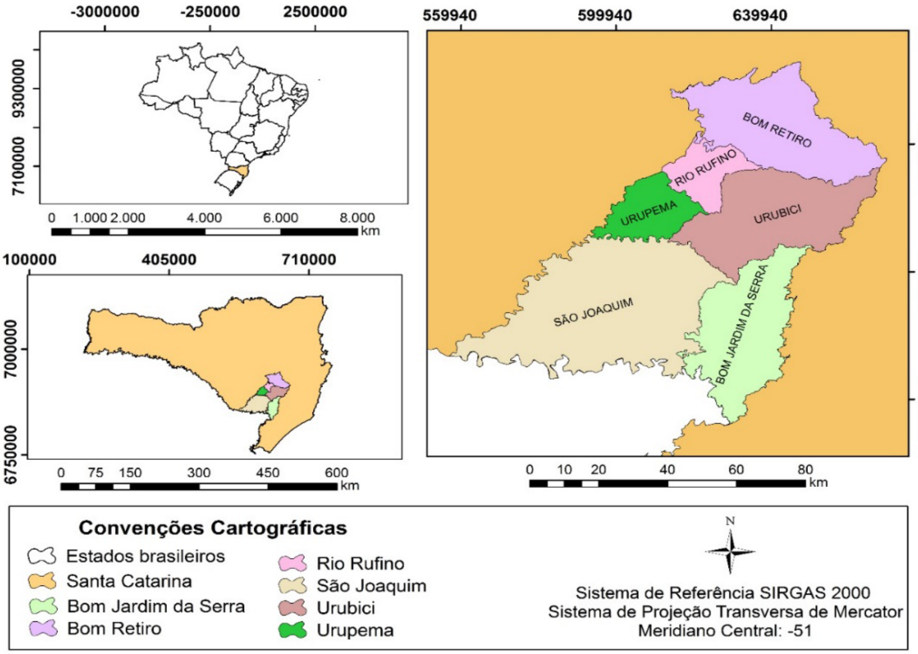


Figura 1 - Localização dos municípios estudados

	Bom Jardim da Serra	Bom Retiro	Rio Rufino	São Joaquim	Urubici	Urupema
Área Territorial (km²)	938,516	1.057,03	282,571	1.888,63	1.021,37	350,472
População estimada (pessoas)	4.772	10.060	2.483	27.139	11.273	2.459
Densidade demográfica (hab/km²)	4,70	8,47	8,62	13,11	10,51	7,09
Escolarização 6 a 14 anos (%)	97,9	96,3	99,2	95,7	96,7	99,7

IDHM	0,696	0,699	0,653	0,687	0,694	0,699
PIB per capita (R$)	25.530,42	25.946,20	20.142,27	32.219,50	20.760,80	27.626,73

Tabela 1 – Caracterização dos municípios do estudo com base nos dados do IBGE (2020).

Esses munícipios estão inseridos na sequência estratigráfica gonduânica da Bacia Sedimentar do Paraná, no bioma Mata Atlântica. Esta bacia é formada por rochas sedimentares e vulcânicas originadas entre o Siluriano e o Cretáceo. A espessura máxima das rochas está em torno de 5.000 m (BORTULOZZI, AWDZIEJ e ZARDO, 1987). O solo é heterogêneo e está associado ao relevo e à cobertura vegetal. O relevo é constituído de superfícies onduladas e montanhosas e serra geral, composto basicamente de formas colinosas, com altitude média entre 900 e 950 metros, no planalto de Lages, região que se caracteriza como um degrau entre os patamares do Alto Itajaí e o Planto dos Campos Gerais. É no município de Bom Retiro que está localizado o maior pico culminante de Santa Catarina, no morro da Boa Vista com altitude de 1.827,00 m (ROCHA e MARIMON, 2014).

As massas de ar que atuam no estado de Santa Catarina são a tropical atlântica, polar atlântica, tropical continental e equatorial continental. Os municípios estão inseridos em área de interferência do clima mesotérmico úmido, com verão fresco, sem estação seca, com amplitude térmica entre inverno e verão. As estações são bem definidas, sendo que nos meses de junho e julho são registradas as menores temperaturas e em dezembro e janeiro as maiores (OMETTO,1981).

3 I DISCUSSÃO E RESULTADOS

As queimas controladas ou queimas prescritas, constituem práticas de manejo utilizadas em diferentes tipos de vegetação e difundidas em vários países (SEGER et al., 2013). No Brasil, o uso do fogo para manejo agropecuário ainda é muito praticado. O Brasil se destaca mundialmente por ser um país com intensa atividade agropecuária (EMBRAPA, 2018). Os pesquisadores Ribeiro e Figueira (2011), salientam que o ciclo anual ou bienal de queimadas é o mais praticado no Brasil, com a finalidade de renovação das pastagens, limpeza dos terrenos para novos plantios e limpeza de margens de estradas. Porém, esta prática causa alguns prejuízos ao meio ambiente. A queima reduz a qualidade do solo e aumenta no solo taxas de erosão e coeficientes de escoamento, gerando água que escorre cheio de sedimentos e nutrientes, e isso resulta em a redução da matéria orgânica do solo (NADAL-ROMERO et al., 2018).

Na região serrana de Santa Catarina, devido as condições do relevo, esta prática também ainda é muito utilizada pelos produtores e pecuaristas. As solicitações das licenças ambientais para a Autorização de Queima Controlada (AQC), são essenciais para permear a prática. As licenças são liberadas para os municípios da região, mediante solicitação ao

IMA, o qual confere a autorização com parecer favorável ou não favorável, após as análises do Parecer Técnico. Desta forma, se a solicitação está contemplando o que está disposto nos Decretos Federais números 2.661/98 (BRASIL, 1998) e 3.010/99 (BRASIL, 1999), que estabelecem as normas de precauções relativas ao emprego do fogo em práticas agropastoris e florestais, respeitando a Portaria IBAMA Nº 94/98 (IBAMA, 1998), que regulamenta e define a sistemática de queima controlada, bem como, compreendendo as demandas da Lei Estadual nº14.675/2009 (SANTA CATARINA, 2009), que dispõe sobre O Código Ambiental De Santa Catarina, e as imposições da Instrução Normativa (IN) 30 do IMA (IMA, 2020), que regulamenta as normas sobre a Autorização automática para queima controlada de campo e queima de resíduos florestais.

A intensidade do fogo varia conforme a quantidade de material sobre o solo e propriedades do mesmo, como teor de matéria orgânica, relevo, umidade e textura, e ainda, conforme fatores ambientais como vento, umidade do ar e temperatura (BROWN et al., 2018). Observa-se na Figura 2 o número de solicitações de licenças favoráveis para autorização de queima controlada realizadas pelos municípios de Bom Jardim da Serra, Bom Retiro, Rio Rufino, São Joaquim, Urubici e Urupema, no decorrer de 2009 a 2018.

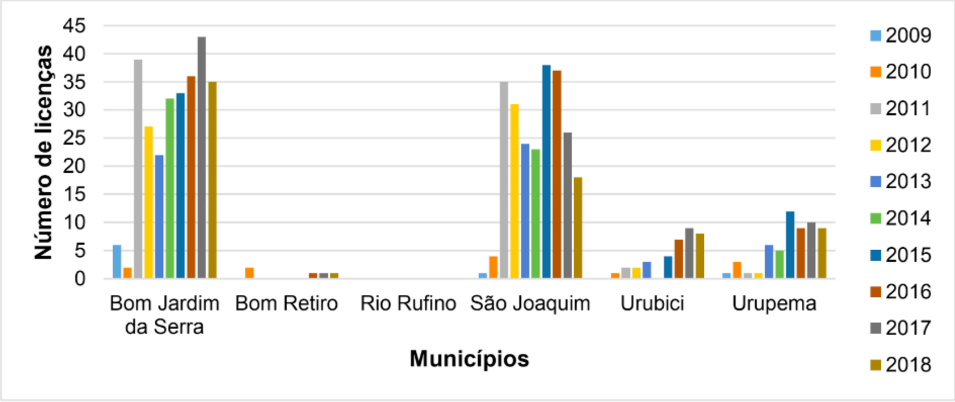


Figura 2 – Número de licenças de queimadas controladas solicitadas nos anos de 2009 a 2018

Os dados destacam que os municípios de Bom Jardim da Serra e São Joaquim foram os que mais solicitaram licenças na série temporal estudada. Em Bom Jardim da Serra, no ano de 2011 foram solicitadas 39 AQC's, no entanto o ápice das solicitações ocorreu no ano de 2017 registrando 43 AQC's autorizadas, o município registrou uma média anual de 28 solicitações de AQC's, no decorrer dos anos. Estes dados podem estar relacionados com a economia gerada no município que é proveniente da agropecuária. Segundo IBGE (2019), a produção de maçã é responsável por 80% da produção de cultivos da agricultura, e a pecuária dependente das pastagens teve crescimento no decorrer dos anos, registrando

um efetivo de rebanho de 34.403 cabeças em 2011 e chegando a 46.364 cabeças em 2017, o ano que teve maior quantidade de solicitações AQC's no município. A economia gerada da pecuária é grande contribuinte para as solicitações de AQC's devido a necessidade de manejo das pastagens.

O município de São Joaquim registrou uma média anual de 24 AQC's solicitadas. No entanto segundo IBGE (2018), São Joaquim tem uma economia concentrada na agropecuária, sendo a produção de maçã a principal fonte da economia do município, porém a pecuária teve crescimento no decorrer dos anos registrando em 2017 um efetivo de rebanho de 94.335 cabeças. O município apresenta um número menor de solicitações do que Bom Jardim da Serra, porém um número maior de efetivo de rebanho. O município de Bom jardim da Serra é responsável por 45% das solicitações de AQC's, já o município de São Joaquim por 39% das solicitações de AQC's, que juntos somam 84% do total de licenças liberadas com parecer favorável para queima controlada no decorrer dos anos.

Os dados ainda demonstram que o município de Rio Rufino não teve nenhum registro de solicitação de licença na série temporal estudada. No entanto, sua economia também provém da agropecuária baseado na agricultura familiar. Segundo dados do IBGE (2019), o município apresenta entre os anos de 2009 a 2018 um efetivo de rebanho de aproximadamente 9.000 cabeças chegando a 13.000 cabeças em 2017. Já os municípios de Bom Retiro, Urubici e Urupema juntos são responsáveis por 16% das solicitações, evidenciando um aumento conforme o passar dos anos. Estes dados podem estar relacionados com a quantidade da produção e a economia gerada nos municípios, pois todos eles têm uma parte da economia baseada na agropecuária, se destacando nos cultivos de maçã, hortaliças, batata, tomate, moranga, das quais o manejo com queima a demanda é menor. No entanto, no levantamento da produção pecuária apresentado pelo IBGE (2019), o rebanho efetivo nestes municípios são crescentes com o passar dos anos, Bom Retiro alcançou um efetivo de rebanho de 40.000 cabeças em 2016, Urubici e Urupema apresentaram aproximadamente 50.000 e 23.769 cabeças respectivamente no ano de 2017. Tais dados justificam o aumento das solicitações no decorrer dos anos, porém são preocupantes, pois o efetivo de rebanho destes municípios condiz com o efetivo apresentado por Bom Jardim da Serra, no entanto com um número menor de solicitações de licenças.

Observa-se que os produtores são resistentes a mudanças e persistem ao uso desta prática para manejo do solo. Bom Jardim da Serra e São Joaquim tiveram um aumento bem expressivo de 2009 a 2018, mantendo-se constantes. Os municípios de Urubici e Urupema no decorrer dos anos caracterizam-se pelo aumento permanente das solicitações de licenças para a prática da queima controlada. No entanto Bom Retiro manteve-se constante nos últimos três anos na série temporal estudada.

Diante disto, a prática persistente da queima autorizada no decorrer dos anos nos referidos municípios são fontes poluidoras ao meio ambiente devido aos impactos

provenientes das queimas autorizadas na região serrana de Santa Catarina. Estudos têm evidenciado as consequências dos impactos ambientais que a queima causa ao meio ambiente. As emissões provenientes das queimas, além de alterar a umidade do solo, em função das mudanças na taxa de infiltração e na taxa de transpiração, podem alterar, por consequência o estoque de água no solo (REDIN, et al., 2011). Os efeitos diretos das queimadas no solo são altamente dependentes das condições ambientais, a médio prazo, a redução da atividade biológica do solo e a incorporação de cinzas e restos de plantas carbonizadas levaram a um aumento no carbono orgânico do solo, nos solos queimados (GIRONA-GARCIA et al., 2019). Nos seres humanos, estudos epidemiológicos mostram que a exposição a poluentes gasosos e material particulado está associada a maior incidência de sintomas das vias aéreas inferiores, como tosse, dispneia e sibilância, especialmente em crianças (ARBEX et al., 2014).

A Figura 3 apresenta os dados sobre a quantidade de área em hectares autorizadas para a queima controlada por município na série temporal estudada.

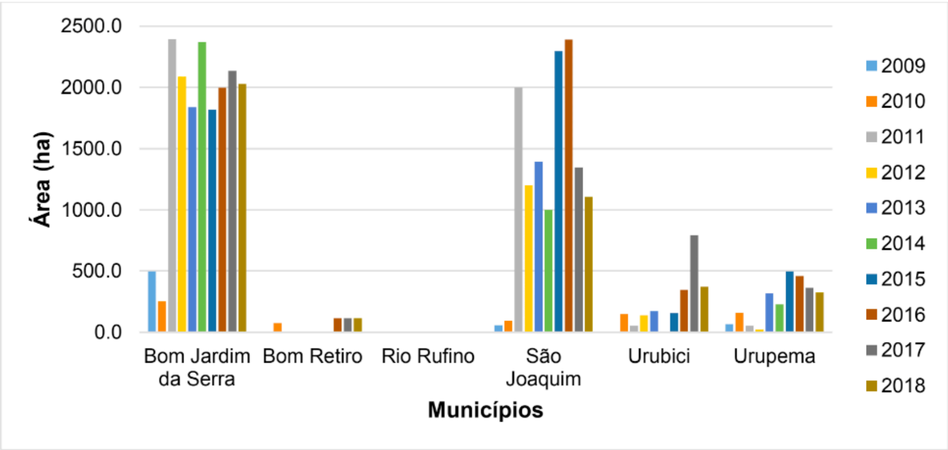


figura 3 – Área em hectares das queimadas solicitadas nos anos de 2009 a 2018

Os dados revelam que o município de Bom Jardim da Serra registrou em 2018 um aumento de aproximadamente quatro vezes mais a quantidade de área solicitada para queima do que em 2009. Em alguns anos atingiu até 5 vezes mais a quantidade de área solicitada para queima em relação a 2009. Pode-se observar também que entre os anos de 2011 a 2018, foram queimadas cerca de 1.800 a 2.390 hectares de área por ano no município. Já o município de São Joaquim registrou um aumento de 19 vezes mais de área queimada de 2009 para 2018, cujos dados demonstram que as queimas em São Joaquim tornaram-se mais frequentes a partir de 2011 entre 1.000 a 2.390 hectares de áreas de campos nativos, sendo que os anos 2015 e 2016 a quantidade de áreas

queimada foram maiores.

Somados todos os municípios pesquisados, eles queimaram no decorrer da série temporal estudada 35.389,17 hectares de campos nativo para manejo e uso do solo. Cotejando-se os dados é evidente que os referidos municípios são contribuintes potenciais para a poluição do meio ambiente devido a prática da queima e as consequências provenientes dela naquela região. A queima reduz o estoque de carbono orgânico do solo (NOVARA, et al., 2013). No entanto, se faz necessário o manejo dos campos de pastagens para que não sejam substituídos por vegetação lenhosa.

Na Espanha, segundo pesquisa conduzida por Girona-Garcia et al., (2019), a prática da queima prescrita foi readotada como prática de gestão para parar os processos de invasão de arbustos e recuperar as pastagens. A substituição de arbustos densos por pastagens melhora a qualidade do solo, impede a erosão e produz mais coeficientes de escoamento superficial do que na parcela de arbustos densos (NADAL-ROMERO et al., 2018). Porém sobre os efeitos de curto e médio prazo das queimadas prescritas, a pesquisa conduzida na Espanha por Armas-Herrera et al., (2018), salienta que solos de pastagens são sensíveis ao fogo e ajustar a intensidade e frequência desta prática como manejo é necessário para minimizar os impactos ao solo. Segundo Komac et al., (2013), o pastejo não é capaz de impedir a invasão de arbustos nas pastagens e a combinação de pastagens e a remoção de arbustos, seja por queima ou remoção mecânica, é a melhor prática para evitar a invasão destes. No entanto, Nadal-Romero (2018), afirma que obteve mais resultados positivos na limpeza de arbustos do que com a queima.

Alguns autores enfatizam que os impactos das queimas não se restringem somente ao solo, mas também as emissões de gases poluentes e partículas para atmosfera durante a prática. Um estudo na África do Sul, conduzido por Abdalla et al., (2016), apresentou resultados de um ensaio de manejo de pastagens de longo prazo (62 anos), em que concluiu que a queima e corte anuais resultaram em 30% e 34%, respectivamente, maiores emissões de carbono mineralizável ($C\text{-}CO_2$) por m^2 do que a não queima. Christopherson (2012), relata que durante a queima prescrita ou natural, grandes quantidades de gases traços e partículas são liberadas na atmosfera. Abdalla et al., (2016), esclarece que gases de efeito estufa diferentes de dióxido do carbono (CO_2) são emitidos durante a queima e precisam ser investigados. A queima de biomassa libera CO_2, monóxido de carbono (CO) e água. Em sua etapa final, libera produtos de combustão incompleta, como partículas orgânicas, entre elas o material particulado (MP), o mais associado a problemas de saúde (SILVA, et al., 2013). O material particulado emitido pelas queimadas possui menor dimensão e densidade, o que prolonga sua permanência no ar, causando as cortinas de fumaça (SANTIAGO et al., 2015). Os efeitos causados a saúde humana oriundos dos MP’s estão associados ao sistema respiratório, além do incômodo à população, diminuição da visibilidade, presença de substâncias tóxicas nas partículas, entre outros (LISBOA, 2014). Mesmo que a queima para manejo das pastagens aconteça no campo longe da área urbana, a dispersão dos

gases sofre interferência de diversos fatores meteorológicos, principalmente a ação do vento (CHINA; JAMES, 2012). Além dos ventos, a concentração de partículas atmosféricas também sofre alterações conforme as estações do ano (DESHMUKH et al., 2012).

As queimas de campo abordadas neste trabalho, acontecem do mês de junho início do inverno, e se estendem até final do mês de setembro. A alta porcentagem de calmaria, ventos fracos, inversão térmica e baixa altitude favorecem altos índices de poluição, fenômenos comuns no inverno, quando as noites são frias e a temperatura tende a se elevar rapidamente durante o dia, provocando alteração no resfriamento natural do ar (CETESB, 2020). A inversão térmica ocorre quando uma camada de ar quente fica sobreposta a uma camada mais fria, o que impede a mistura da atmosfera em ascensão vertical (TORRES; MACHADO, 2011). No entanto, no inverno devido a baixa umidade do ar ocorre alta concentração de poluentes. As baixas temperaturas na região do sul do Brasil são responsáveis pela maioria dos casos de internações por pneumonia (CESAR, et al., 2002).

O estudo de Vieira (2018) sobre o impacto na redução das internações por pneumonia em crianças menores de 5 anos, evidenciou que no estado de Santa Catarina, o planalto serrano não teve redução significativa. Isto pode estar relacionado com as baixas temperaturas características da região, evitando a dispersão dos poluentes atmosféricos. Os poluentes liberados pela queima prescrita contribuem para o aumento das internações no inverno, pois quando a umidade e temperatura estão menores, prejudica a dispersão dos mesmos (CESAR et al., 2013).

Diante destas perspectivas, todas as práticas de manejo das pastagens têm potencial para impactar o solo e a atmosfera, bem como causar danos à saúde da população. As internações por doenças respiratórias estão associadas ao $MP_{2.5}$, até três dias após a exposição (CESAR et al., 2013). A pesquisa conduzida por Arbex et al., (2014), observou aumento de 6% nas internações por pneumonia durante dois dias, após o aumento na concentração de partículas totais em suspensão provenientes da queima prescrita no estado de São Paulo. A pesquisa conduzida por Ramos, et al., (2019) apresentou dados que, dentre as doenças respiratórias pesquisadas, a pneumonia teve aumento significativo no período de queima na região estudada. No entanto, diante a literatura discutida é evidente que se faz necessário mais estudos para avaliar o quanto os impactos das queimas influenciam no meio ambiente.

4 I CONCLUSÃO

O estudo evidenciou que os produtores da região persistem na prática da queima controlada, e que os municípios de Bom Jardim da Serra e São Joaquim juntos são responsáveis por 84% das autorizações favoráveis. Já Bom Retiro, Urupema e Urubici totalizam 16% das solicitações favoráveis. Juntos, estes municípios queimaram 35.389,17

hectares de campos nativo para manejo e uso do solo. Rio Rufino não teve nenhuma solicitação, causando indagação, já que parte da economia gerada no município é proveniente da agropecuária. Apesar disto, chama atenção o fato de que os municípios de Bom Retiro, Urubici e Urupema possuem um efetivo de rebanho em proporção igual ou maior do que Bom Jardim da Serra, no entanto estes possuem um número menor de solicitações de AQC´s. Com o passar dos anos, ocorreu um aumento do número de solicitações de autorizações para queima controlada. Realizar o manejo das pastagens é essencial para sua renovação, porém o fogo é um agente de modificação dos ecossistemas naturais, utilizado como uma técnica de manejo barata que tem o objetivo de promover a renovação de algumas estruturas do solo.

O fogo provoca uma redução da biomassa, deixando o solo descoberto. Essas alterações afetam o microclima e a ciclagem de nutrientes no solo, além disso, a biota do solo também é afetada negativamente. Por isso, técnicas conservacionistas de manejo devem ser priorizadas, como técnicas mecânicas, edáficas e vegetativas com baixas emissões de gases, reduzindo os impactos, mantendo o equilíbrio das pastagens sem que se perca a diversidade das espécies dos campos nativos.

Se faz necessário instituir políticas mais eficazes com fiscalizações eficientes quanto ao uso desta prática, para que não causem maiores danos ambientais devido aos poluentes emitidos pela queima.

AGRADECIMENTOS

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão das bolsas de estudos, UNIEDU (Programa de Bolsas Universitárias de Santa Catarina) e a FAPESC pelos recursos financeiros. Ao Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, K.; CHIVENGE, P.; EVERSON, C.; MATHIEU, O.; THEVENOT, M.; CHAPLOT, V. Long-term annual burning of grassland increases CO2 emissions from soils. **Geoderma,** v. 282, p. 80-86, 2016.

ANDRADE FILHO V. S; NETTO P.E.; HACON S.S.; CARMO.C.N. Distribuição espacial de queimadas e mortalidade em idosos em região da Amazônia Brasileira, 2001 – 2012. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.22, n.1, p. 245-253, 2017.

ARBEX, M. A.; PEREIRA, L. A.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; SALDIVA, P. H.; BRAGA A. L. The effect of air pollution on pneumonia-related emergency department visits in a region of extensive sugar cane plantations: a 30-month time-series study. **J Epidemiol Community Health** v.68, n. 7, p. 669-674, 2014.

ARMAS-HERRERA, C.M.; MARTÍ, C.; BADÍA, D.; ORTIZ-PERPIÑÁ, A.; MORA, J.L. Short-term and midterm Evolution of topsoil organic matter and biological properties after prescribed burning for asture recovery (Tella, Central Pyrenes, Spain). **Land Degradation & Development**, v. 29, p.1545-1554, 2018.

BORTOLUZZI, C.A.; AWDZIEJ, J.; ZARDO, S. M. Geologia da Bacia do Paraná em Santa Catarina. In: **Textos Básicos de Geologia e Recursos Minerais de Santa Catarina.** Nº 1. Mapa Geológico do Estado de Santa Catarina. Escala 1:500.000. Texto Explicativo e Mapa. Série Mapas e Cartas de Síntese. Nº 3. Seção Geologia. Florianópolis: DNPM,1987.

BRASIL. Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA. **Portaria nº 94, de 09 de julho de 1998**. Institui a queima controlada, como fator de produção e manejo em áreas de atividades agrícolas pastoris e florestais, assim como, com finalidade de pesquisa cientifica e tecnológica, a ser executada em áreas com limites físicos pré-estabelecidos. **Diário Oficial [da] União**, de 10 de julho de 1998, Seção 01, Página 115.

BRASIL. Decreto nº 2.661, de 08 de julho de 1998. Regulamenta o parágrafo único do art. 27 da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965 (código florestal), e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União,** de 09 de julho de 1998, Seção 01, Página 1. Brasil: 1998.

BRASIL. Decreto nº 3.010, de 30 de março de 1999. Altera o art. 1º do Decreto nº 2.661, de 8 de julho de 1998. **Diário Oficial [da] União**, de 31 de março de 1999, Seção 01, Página 1. Brasil: 1999.

BRASIL. Lei nº12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nºs 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nºs 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória nº 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, de 28 de maio de 1012, Seção 01, Página 1.Brasil: 2012.

BRASIL. Lei nº12.727, de 17 de outubro de 2012. Altera a Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012, que dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; Altera as leis 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; e revoga as leis 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, a medida provisória 2.166-67, de 24 de agosto de 2001, o item 22 do inciso II do artigo 167 da lei 6.015, de 31 de dezembro de 1973, e o parágrafo 2 do artigo 4 da lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. **Diário Oficial [da] União**, de 18 de outubro de 2012, Seção 01, Página 1. Brasil: 2012.

BROWN, Vinicius et al. Efeitos no solo e nas culturas após vinte anos de cultivo convencional e semeadura direta. **Brazilian Journal of Agricultural Sciences**/Revista Brasileira de Ciências Agrárias, v.13, n. 1, 2018.

CESAR, J. A.; HORTA, B. L.; GOMES, G.; SHEHADEH, I.; CHOTOLINA, J.; RANGEL, L. et al. Utilização de serviços de saúde por menores de cinco anos no extremo sul do Brasil. **Caderno Saúde Pública,** v.18, n. 1, p. 299-305, 2002.

CESAR, A. C. G.; NASCIMENTO, L. F. C.; CARVALHO, J. A. Associação entre exposição ao material particulado e internações por doenças respiratórias em crianças. **Revista Saúde Pública,** v.47, n. 6, p. 1209- 12012, 2013.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do Ar: Poluentes**. Disponível em: < https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 10 nov. 2020.

CHINA, S.; JAMES, D. E. Influence of pavement macrotexture on PM10 emissions from paved roads: A controlled study. **Atmospheric Environment**, v. 63, p. 313–326, 2012.

CHRISTOPHERSON, R. W. **Geossistemas: uma introdução à geografia física**. 7th ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

DERÍSIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 5ª. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2017, 230 p.

DESHMUKH, D. K.; DEB, M. K.; MKOMA, S. L. Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v.10, 2012.

EMBRAPA, 2018. **Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira.** Brasília, 2018.

FOLLETT, R.F.; REED, D.A. Soil Carbon Sequestration in Grazing Lands: Societal Benefits and Policy Implications**. Rangeland ecology & management,** v.63 n. 1, p. 4-15, 2010.

GIRONA-GARCIA, A.; ORTIZ-PERPIÑÁ, O.; BADÍA-VILLAS, D. Dynamics of topsoil carbon stocks after prescribed burning for pasture restoration in shrublands of the Central Pyrenees (NE-Spain). **Journal of Environmental Management,** v.233, p. 695-705, 2019.

HERAWATI, H.; SANTOSO, H. Tropical forest susceptibility to and risk of fire under changing climate: a review of fire nature, policy and institutions in Indonesia. **Forest Policy and Economics,** v.13, p. 227-233, 2011.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. **IBGE Cidades e estados.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados>. Acesso em 11 de nov. de 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2009. **Produção da Pecuária Municipal**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em:< https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em 28 de nov. de 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011. **Produção da Pecuária Municipal.** Rio de Janeiro: IBGE, 2012. Disponível em:< https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em 28 de nov. de 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. **Produção da Pecuária Municipal.** Rio de Janeiro: IBGE, 2018. Disponível em:< https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em 28 de nov. de 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018. **Produção da Pecuária Municipal.** Rio de Janeiro: IBGE, 2019. Disponível em:< https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em 28 de nov. de 2020.

IMA – INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. Queima Controlada. **Instrução Normativa Nº 30,** de 20 de julho de 2009. Florianópolis, 2009.

KOMAC, B.; KEFI, S.; NUCHE, C.; ESCÓS, J.; ALADOS, C. L. Modeling shrub encroachment in subalpine grasslands under different environmental and management scenarios. **Journal of Environmental Management,** v. 121, p. 160-169, 2013.

LISBOA, Henrique de Melo. **Controle da Poluição Atmosférica**. Florianópolis: ENS/UFSC, 2014, cap. 3, 34 p.

NADAL-ROMERO, E.; LASANTA, T.; CERDÀ, A. Integrating extensive livestok and soil conservation policies in Mediterranean mountain áreas for recovery of abandoned lands in the central Spanish Pyrenees. A long-term research assessment. **Land Degradation & Development,** v. 29, p. 262-- 273, 2018.

NOVARA, A.; GRISTINA, L.; RÜHL, J.; PASTA, S.; D´ANGELO, G.; LA MANTIA, T.; PEREIRA, P. Grassland fire effect on soil organic carbon reservoirs in a semiarid environment. **Solid Earth**, v.4, p. 381-385, 2013.

OMETTO, J. C. **Bioclimatologia vegetal.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1981.

PEREIRA, J.A.V.; SILVA, J.B. Detecção de focos de calor no Estado da Paraíba: Um estudo sobre as queimadas. **Rev. Geogr. Acadêmica,** v. 10, n.1, p. 05-16, 2016.

RAMOS, D.; PESTANA. P. R. S.; TREVISAN, I. B.; CHRISTOFARO, D. G. D.; TACAO, G. Y.; CORIPIO. I.C.; Impacto da queima da cana-de- açúcar sobre internações hospitalares por doenças respiratórias. **Ciência & Saúde Coletiva,** v. 24 n.11, p. 4133-4140, 2019.

REDIN, M.; SANTOS, G. F.; MIGUEL, P.; DENEGA, G. L.; LUPATINI, M.; DONEDA, A.; SOUZA, E. L. Impactos da Queima Sobre Tributos, Químicos, Físicos e Biológicos do Solo. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 2, p. 381-392, 2011.

RIBEIRO, M. C.; FIGUEIRA, J. E. C. Uma abordagem histórica do fogo no Parque Nacional da Serra do Cipó, Minas Gerais – Brasil. **Biodiversidade Brasileira**, v.2, n.1, p. 212-227, 2011.

ROCHA, I. O; MARIMON, M. P. C. (Org.). **Diagnóstico Socioambiental e Proposições de Planejamento Territorial:** Alfredo Wagner e Bom Retiro (Santa Catarina). Florianópolis: Editora UDESC, 2014. 182 p.

SANTA CATARINA. ASSEMBLÉIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SANTA CATARINA - ALESC. **Lei nº 14.675, de 13 de abril de 2009.** Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Florianópolis, SC, 2009. Disponível em< http://www.alesc.sc.gov.br/intranet >. Acesso em: 05 ab. 2020.

SANTOS, A. C. A.; NOGUEIRA, J. S. Análise do Material Particulado no pantanal Mato-Grossense. **Revista Brasileira de Meteorologia,** v. 30, n. 3, p. 254 - 264, 2015.

SANTIAGO, A.; PRADO, R. J.; FILHO, P. M.; ALONSO, R. V. Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. **Revista Matéria,** Rio de Janeiro. v. 20, n.1, p. 273 – 283, 2015.

SEGER, C. D.; BATISTA, A. C.; TETTO, A. F.; SOARES, R. V. Comportamento do Fogo em Queimas Controladas de Vegetação de Estepe no Município de Palmeira, Paraná, Brasil. **FLORESTA**, Curitiba, v. 43, n. 4, p. 547 - 558, 2013.

SILVA, A. M.C.; MATTOS, I. E.; IGNOTTI, E.; HACON, S. S.; Material particulado originário de queimadas e doenças respiratórias. **Revista de Saúde Pública.** v.47, n.2, p.345 – 352, 2013.

TEIXEIRA, N. C. et al. Análise Preliminar da Relação Entre Queimadas e Chuvas no Estado de Santa Catarina. XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, Florianópolis. **LCQAR, UFSC**, 2017.

TORRES, F. T. P.; MACHADO, P. J. O. **Introdução à Climatologia.** Brasil: caracterização climática. São Paulo: CENGAGE Learning, 2011. 256p.

TWARDOWSKI, C.; SCHEUERMANN, A. A.; MATTER, F., et al. Representatividade de Santa Catarina no Agronegócio Brasileiro: Série Histórica 2005 a 2015. **Instituto Federal Catarinense Campus Araquari,** 2015.

VIEIRA, I. L. V.; KUPEK, V.; Impacto da Vacina Pneumocócica na redução das internações hospitalares por paneumonia em crianças menores de 5 anos, em Santa Catarina, 2006 a 2014**. Epidemiol. Serv. Saúde.** v.27, n. 4, 2018.

CAPÍTULO 17

MEASUREMENT AND MATHEMATİCAL MODELLİNG OF ODOR GASES İN A COLLAGEN AND GELATİNE PLANT

Data de aceite: 04/01/2021

Rafael Geha Serta
Ambiental RB

Ângelo Breda
University of Newcastle

Juliana Pilato Rodrigues
Ambiental RB

Marcio Barreiro Gonçalves
Ambiental RB

Antônio Augusto Rodrigues
Ambiental RB

ABSTRACT*:* The objective of this study was to identify and quantify odor sources throughout the production process of a gelatine and collagen factory located in the interior of Paraná State, Brazil. At the same time, an atmospheric dispersion model was used to identify the radius of coverage and the frequency of perceived values of odor around the company and, thus, propose improvements of control systems or installation of new systems. The NH_3 (ammonia) and H_2S/CH_4S gases (hydrogen sulphide/methyl mercaptan) were measured during 7 consecutive days around emission sources and throughout the company's production process. Thus, the monitoring was performed on the arrival of the trucks with the used raw material (bovine hides), loading of storage hopper, storage shed and effluent treatment station. Electrochemical, automatic and continuous measurement Cairpol's sensors were used. This equipment records the measurements in ppb (part per billion) every minute and stores them in an internal data logger. During the monitoring period, an anemometer was installed to record wind direction and wind speed data every 5 minutes to correlate with gas measurements. After identification and quantification of odors sources the atmospheric dispersion mathematical model AMS/USEPA AERMOD was implemented. The model requires the following input data: meteorological, topographic, soil use of the study region and gases emission rate for emission sources. The emission rates of non-point sources were estimated using a reversed modeling method. The results of gases measurement showed that the largest sources of emissions are concentrated in the storage hopper, storage sheds, industrial effluent treatment plant and the biofilter outlet used to treat the gases from one of the storage sheds. The mathematical simulation showed that under unfavorable conditions for pollutants dispersion, it is possible to smell H_2S/CH_4S within a radius of approximately 5 km from the company. For the NH_3 this radius is 1.5 km for all people with average sensitivity to odors. A hypothetical scenario was created considering a reduction of 80% in the emission of the gases from the biofilter, process and storage and of 50% from the treatment plant, based on the propositions made for adjustment and implementation of new control systems. This future scenario indicated a decrease in the NH_3 perception radius to approximately 200 meters from the company and 4 km for H_2S/CH_4S in the worst conditions of gases dispersion for the simulated period.

KEYWORDS: Odour, odour monitoring, mathematical air dispersion modeling, odour sensors.

RESUMO: O objetivo do estudo foi identificar e quantificar as fontes de odor em todo o processo produtivo de uma fábrica de gelatina e colágeno, localizada no interior do Paraná, Brasil. Paralelamente foi empregado um modelo matemático de dispersão de gases odoríferos para identificar o raio de abrangência e a frequência de valores perceptíveis de odor no entorno da empresa e, desta forma, propor melhorias nos sistemas de controle ou instalação de novos sistemas. Os gases NH3 (amônia) e H2S/CH4S (sulfeto de hidrogênio/metilmercaptana) foram medidos durante 7 dias consecutivos no entorno das fontes de emissão e em todo o processo produtivo da empresa. O monitoramento foi realizado na chegada dos caminhões com a matéria prima utilizada (couros de bovinos), no carregamento das moegas, galpão de armazenamento e na estação de tratamento de efluente (ETE). Foram utilizados sensores eletroquímicos automáticos e de medição contínua, da marca Cairpol, que possuem bateria interna e capacidade de armazenamento de dados a cada minuto e fornecem medições em ppb (parte por bilhão). Durante o monitoramento foi instalado um anemômetro para registrar os dados de direção e velocidade do vento a cada 5 minutos, com o intuito de correlacionar com as medições dos gases. Após identificação e quantificação das fontes de odor foi feita a implementação do modelo matemático de dispersão atmosférica AERMOD, da AMS/USEPA. O modelo matemático requer como dados de entrada: dados meteorológicos, topográficos e uso do solo da região de estudo, além de dados da taxa de emissão dos gases das fontes de emissão. As taxas de emissão de fontes não pontuais foram estimadas empregando um método de modelagem reversa. Os resultados das medições dos gases mostraram que as maiores fontes de emissão estão concentradas na moega, barracões de armazenamento, estação de tratamento de efluentes industriais e na saída do biofiltro utilizado para tratar os gases de um dos barracões de armazenamento. A simulação matemática mostrou que em condições desfavoráveis à dispersão de poluentes é possível sentir odor de H2S/CH4S em um raio aproximado de 5 km da empresa. Para o NH3 este raio é de 1,5 km para todas as pessoas com sensibilidade odorífera média. Foi criado um cenário hipotético considerando uma redução de 80% de emissão dos gases no biofiltro, processo e armazenamento e de 50% para ETE, baseado nas proposições feitas para ajuste e implementação de novos sistemas de controle. Este cenário futuro indicou uma diminuição do raio de percepção de NH3 para aproximadamente 200 metros da empresa e de 4 km para H2S/CH4S, nas piores condições de dispersão de gases para o período simulado.
PALAVRAS-CHAVE: Odor, monitoramento de odor, modelagem matemática atmosférica, sensores de odor.

INTRODUCTION

Odor emitted by industries are the major sources of environmental pollution related claims for air pollution (Henshawet et al., 2006). Odor is the olfactory response of humans to odorous gases, indicating that it is a subjective sensation, with individual characteristic. Odor emissions are a nuisance to neighboring communities due to bad smell and potential health hazards. However, they are rarely monitored on an ongoing basis due to the limitations of the techniques and the lack of legislation. Odoriferous substances can usually be grouped

into three groups: sulfur compounds (hydrogen sulphide, mercaptans), volatile organic compounds and nitrogen-containing compounds (ammonia, amines) (Schifimann, 2001). In several processes some compounds are dominant over the odor, indicating the total odor concentration, as they are present in higher concentrations than other odorants and can be detected in low concentrations through continuous measurement equipment (Karageorgos, 2010). Hydrogen sulfide (H_2S), mercaptans (CH_4S) and ammonia (NH_3) are predominant odoriferous gases in processes using animal raw material, such as gelatine and collagen factories and industrial wastewater treatment plants. H_2S is a corrosive, colorless, extremely toxic gas with odor of rotten egg. The California Environmental Protection Agency cites that in population terms the average odor threshold of this gas in outdoor environments is in the range of 30 to 50 ppb, for this reason it limits the concentration in the air to 30 ppb, considering the hourly average. Ammonia (NH_3) is a colorless gas with an irritating and poisonous odor if inhaled in large quantities (EPA 456, 1995). Nagata (2003) determined the olfactory limit of ammonia, evaluated in the laboratory through the “triangle odor bag” method, at 1,580 ppb. Alberta (Canada) legislation, based on the perception of odors, set the limit of 2,000 ppb for the hourly average of NH_3. The objective of the study was to identify and quantify the odor emission sources of NH_3 and H_2S/CH_4S odor gases throughout the production process of a gelatin and collagen factory. After the emission sources were evaluated, the mathematical model AERMOD was used to define the radius of odor coverage in the surroundings of the company and propose improvements or installation of new control systems in odor emission sources.

METHODS

Area of study is located in Maringá city, state of Paraná (Brazil). The measurements of the gases were carried out with the Cairpol sensors, electrochemical, automatic and continuous measurement. This equipment records the measurements in ppb (part per billion) every minute. All sources of odoriferous substances emitted from the company’s production process were monitored as places around the sources too. All measurements were performed for seven days in a row. The emission sources monitored were: on the arrival of the trucks with the used raw material (bovine hides), loading of storage hopper and washing of raw materials, storage sheds, effluent treatment station (ETS) and biofilter outlet. Figure 1 shows the 28 gas monitoring points.

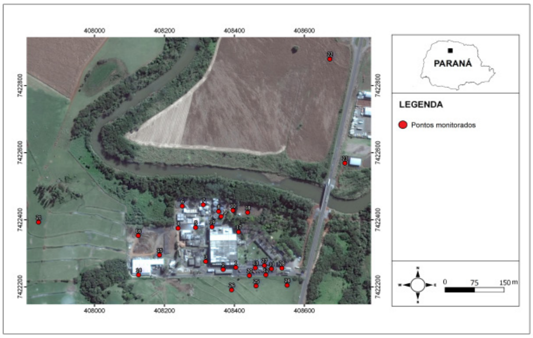


Figure 1: Monitoring points.

During the monitoring period, an anemometer was installed to record wind direction and wind speed data every 5 minutes to correlate with gas measurements. The mathematical modeling of odor dispersion was performed using the AERMOD View. The meteorological input data for the model was obtained for the period from 2013 to 2017 from the meteorological station installed in Maringá city. The terrain data was obtained from the SRTM30, land use data an online database, available at www.webgis.com. The emission data of the sources were estimated based on the gas measurements carried out in the field. A square grid of receivers with a size of 10 km x 10 km was defined in two levels of refinement. The first level had dimensions of 2 km x 2 km, spaced every 100 meters and the second level with receivers spaced every 500 m. Two scenarios were simulated: the first one contemplated the real emissions, which were estimated through field measurements. The second scenario considered reductions in H_2S/CH_4S and NH_3 emissions, with improvement in the design and operation of the biofilter and implementation of new systems for odor control in odor sources, suggesting the installation of gas scrubbers and activated carbon filters. For the biofilter, production process and storage of raw material was considered an 80% reduction of emissions. For the ETS and yard of trucks, as they are open areas, the solution for odor reduction is the use of neutralizers of ambient odor, therefore considered reduction was of 50%.

FINDINGS AND ARGUMENT

Gas monitoring

The results of the monitored maximum values of H_2S/CH_4S and NH_3 were interpolated and superimposed on the aerial image of the study area. Figure 2 shows the maximum monitored concentrations of H_2S/CH_4S. The maximum values are located throughout the ETS and close to the hopper (beginning of the raw material processing). The maximum

measured concentration was 1000 ppb (maximum scale of equipment used).

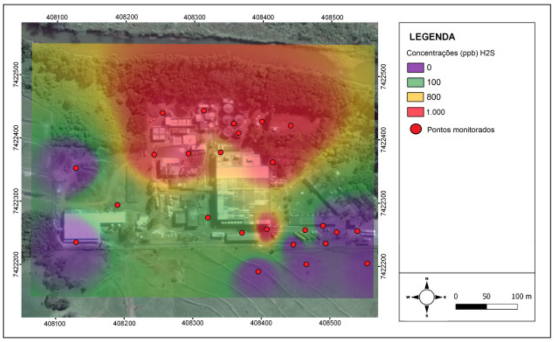


Figure 2: Results for H_2S/CH_4S

Figure 3 shows the maximum concentrations of NH_3 monitored. The maximum values are located in the unloading of the trucks and entrance of the hopper and near the biological filter. The maximum monitored value was 3,079 ppb, near the hopper.

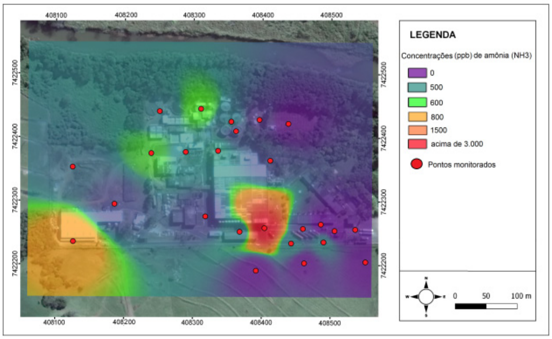


Figure 3: Results for NH_3

The results of the monitoring in the sources of emission indicating the sites of greater emission and allowed the calculation of the emission rate of the odor sources through reverse modeling, which was used as input data in the mathematical model.

MATHEMATİCAL MODELİNG

Scenario 1 - H_2S/CH_4S

The results of the maximum concentrations of H_2S/CH_4S are shown in Figure 4.

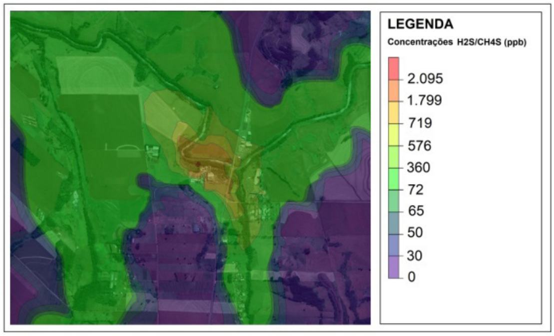


Figure 4: Results for H_2S/CH_4S – Scenario 1

The highest concentration of H_2S/CH_4S was 2,095 ppb, near the ETS. This simulation showed that in the northwest and southwest directions the concentrations could be higher than 30 ppb at distances higher than 5 km of the company, while in the other directions, the maximum distance is approximately 2.5 km.

Scenario 1 - NH_3

The results of the maximum concentrations of NH_3 are shown in Figure 5.

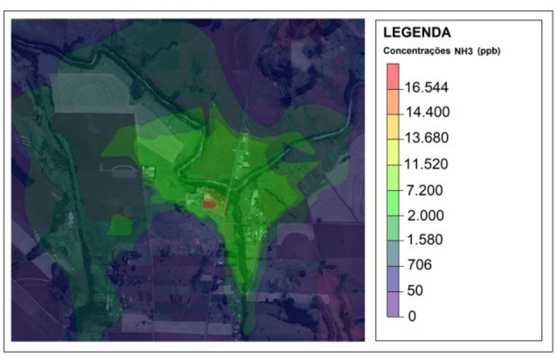


Figure 5: Results for NH_3 – Scenario 1

The odor perception range for NH_3 is concentrations above 1,580 ppb (Nakata, 2003), while Alberta (Canada) legislation sets the limit of 2,000 ppb. The highest concentration of ammonia was 16,544 ppb, close to the truck yard. In a radius of approximately 1.5 km, the concentrations were less than 1,580 ppb, whereas the concentration of 2,000 ppb was restricted to an average radius of approximately 1 km of the company.

Scenario 2 - H_2S/CH_4S

The maximum hourly concentration of H_2S/CH_4S was 934 ppb, close to ETS,

indicating a reduction of 55% about scenario 1. The simulation of scenario 2 showed that in the northwest, southwest and east directions the concentrations can be higher than 30 ppb at distances higher than 4 km of the company, while in the other directions, the maximum distance in which concentrations are still higher than 30 ppb is less than 2,5 km.

Scenario 2 - NH_3

The highest ammonia concentration was 3,340 ppb, less than 20 meters from the truck yard. This concentration is 80% lower than the maximum concentration in scenario 1. Concentrations above 2,000 ppb were restricted to a distance of approximately 160 m from the company and concentrations of 1,580 ppb at a distance of about 220 m.

CONCLUSIONS

The main emission sources identified after the monitoring were: ETS, beginning of the raw material processing and storage of the raw material, besides the exit of the Biofilter. The dispersion study showed that in scenario 2 (future) there is a decrease in the NH_3 perception radius to approximately 200 meters of the company in the worst conditions of gas dispersion of the simulated period. For H_2S/CH_4S the reduction of the maximum distance of odor perception was not so significant. The main source of emission of this gas is the ETS, which was attributed a reduction of 50% of its emission, because being an open source its odor control should be by means of encapsulators, which do not allow an efficiency as high as the other control systems. The H_2S/CH_4S concentration showed a reduction of 55% from scenario 1 to 2. With the simulations carried out, it is possible to conclude that the improvements in the control of emission sources will avoid the annoyance and complaints in the neighboring community and sanctions of the environmental agency.

REFERENCES

EPA - Environmental Protection Agency. “Control and Pollution Prevention Options for Ammonia Emissions”. EPA-456/R-95-002 (1995).

Government of Alberta. Alberta Ambient Air Quality Objectives and Guidelines Summary. AEP, Air Policy, 2016, Nº. 2.

Henshaw, Paul et al. “Parameters for the assessment of odour impacts on communities”. *Atmospheric Environment* 40 (2006): 1016–1029.

Karageorgos, Petros et al. “Characterization and Dispersion Modeling of Odors from a Piggery Facility”. J. Environ. Qual 39 (2010): 2170–2178.

Nagata, Yoshio. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. Japan Ministry of the Environment, Tokyo (2003).

Schiffman, Susan S. et al. “Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina”. *Agricultural and Forest Meteorology* 108 (2001): 213–240.

SOBRE O ORGANIZADOR

DANIEL SANT'ANA - Possui doutorado em Uso e Conservação de Água pela Oxford Brookes University - Inglaterra (2010), mestrado em Eficiência Energética e Sustentabilidade em Edificações pela Oxford Brookes University - Inglaterra (2005) e graduação em Arquitetura e Urbanismo pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas (2002). Atualmente, é Professor Associado na Universidade de Brasília (UnB), líder do grupo de pesquisa Água & Ambiente Construído e coordenador do curso de extensão Aproveitamento de Água Pluvial e Reúso de Água. Atua em processos de editoração como Editor Associado no periódico Paranoá, como avaliador ad hoc em periódicos nacionais e periódicos internacionais e é membro do Conselho Editorial da Atena Editora. Foi membro de comitê de assessoramento ad hoc para o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) e Programa de Iniciação Científica (ProIC/UnB). Foi membro da comissão de estudo especial da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) participando da elaboração das Normas Técnicas NBR 16782 (Conservação de Água em Edificações) e NBR 16783 (Uso de Fontes Alternativas de Água Não Potável em Edificações), e na revisão da Norma Técnica NBR 15527 (Aproveitamento de Água de Chuva). Tem experiência na área de Sustentabilidade com ênfase em Conservação de Água, atuando principalmente nos seguintes temas: Planejamento, Gestão e Governança da Água; Demanda Urbana e Usos-Finais de Água; Uso Racional de Água; e Sistemas Prediais de Água Não Potável.

ÍNDICE REMISSIVO

A

C

D

F

I

L

M

Base de Conhecimentos Gerados na Engenharia Ambiental e Sanitária 2

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2021

Base de Conhecimentos Gerados na Engenharia Ambiental e Sanitária 2

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2021